BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

BÁO CÁO TỔNG HỢP ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP NHÀ NƯỚC

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CÁC LOẠI SỢI NGẮN VÀ VẢI MÁT TỪ TRE VÀ LUỒNG ĐỂ GIA CƯỜNG CHO VẬT LIỆU POLYME COMPOSITE THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG

MÃ SỐ: KC 02.02/06-10

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI: **TS. BÙI CHƯƠNG**

7725
26/02/2010

HÀ NỘI , 2009

MỞ ĐẦU

Trong xu hướng chung về khoa học công nghệ hiện nay, vấn đề bảo vệ môi trường và phát triển bền vững đang nổi lên như một hướng nghiên cứu hàng đầu, bao trùm nhiều lĩnh vực khác nhau. Nghiên cứu và phát triển compozit sợi tự nhiên cũng là một vấn đề lớn trong đó, hiện đang được rất nhiều quốc gia trên thế giới quan tâm. Chẳng hạn Hội phát triển khoa học Nhật (JSPS) đã xây dựng một chương trình hợp tác Á-Phi về phát triển sợi phục vụ con người (JSPS Asia-Africa Science Platform Program on Neo-fibre Technology) trong đó Trường Đại học Bách khoa Hà Nội là một thành viên với các nghiên cứu về sợi tự nhiên ở Việt Nam.

Tiếp theo các nghiên cứu về sợi tự nhiên trước đây tại Trung tâm NCVL Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (Đề tài KC 02-06, KC 02-23), đề tài "Nghiên cứu chế tạo các loại sợi ngắn và vải mát từ tre và luồng để gia cường cho vật liệu polyme compozit thân thiện môi trường" (mã số KC.02.02/06-10) tập trung nghiên cứu việc tách và xử lý sợi luồng, đánh giá các đặc trưng bề mặt và độ bền của sợi sau khi xử lý. Trên cơ sở đó xây dựng quy trình công nghệ chế tạo sợi luồng ở hai dạng (sợi ngắn và mát), đồng thời thiết kế chế tạo một số thiết bị nhằm định hình dây chuyền sản xuất hai loại sợi trên. Đề tài cũng nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu compozit từ sợi ngắn và mát luồng với các loại nhựa nền khác nhau (polypropylen, polyeste không no, epoxy).

Các kết quả đạt được của đề tài là cơ sở khoa học để triển khai chế tạo và ứng dụng vật liệu compozit cốt sợi luồng ở quy mô bán sản xuất và lớn hơn.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. SỢI TRE - LUỒNG VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ

1.1.1. Giới thiệu về tre - luồng

Tre là vật liệu compozit tự nhiên sẵn có, phát triển rất dồi dào ở hầu hết các nước vùng nhiệt đới và bán nhiệt đới. Nó được coi như và vật liệu compozit vì nó bao gồm các sợi xenlulô được bao bọc trong nhựa nền lignin. Sợi xenlulô định hướng dọc theo chiều dài của luồng do đó cho độ bền kéo, uốn và độ cứng vững rất lớn.

Tre là một loài cây có khoảng 1250 loại tìm thấy ở khắp các vùng trên thế giới. Tre chiếm khoảng 20-25% khối lượng thực vật trong rừng bán nhiệt đới và nhiệt đới. Hiện nay có khoảng 35 loại tre đang được sử dụng như dạng nguyên liệu thô trong công nghiệp giấy.

Với tốc độ phát triển nhanh chóng của nền kinh tế toàn cầu và tăng trưởng về dân số, tổng số nhu cầu về gỗ và các sản phẩm từ gỗ tiếp tục tăng trong tương lai. Theo Tổ chức Lương nông Liên Hiệp Quốc (Food and Agricultural Orgnization – FAO) nhu cầu về gỗ sẽ tăng khoảng 20% vào 2010. Trong khi đó tốc độ trồng và tái sinh rừng vẫn ổn định. Để đáp ứng cho phát triển toàn cầu, tre là nguồn nguyên liệu tối ưu, nó rất hiệu quả trong việc hấp thụ CO_2 làm giảm hiệu ứng nhà kính, đồng thời có hiệu quả kinh tế cao như rẻ tiền, năng suất cao, phát triển nhanh với tính chất vật lý, cơ học tốt. Tre thể hiện tiềm năng lớn để có thể thay thế gỗ [1].

1.1.2. Cấu tạo của tre - luồng

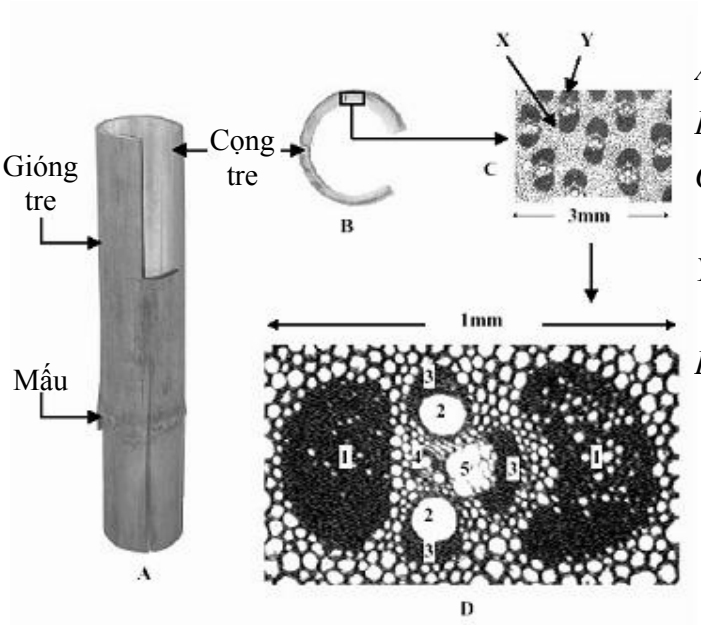
Cấu trúc vật lý của tre - luồng

Sợi đơn của tất cả các loại thực vật nói chung và luồng nói riêng bao gồm các tế bào. Các sợi vô cùng nhỏ (microfibril) của xenlulo được liên kết

với nhau thành lớp hoàn chỉnh bởi lignin và hemixenlulo vô định hình. Các lớp xenlulo-lignin/hemixenlulo này trong thành tế bào (gồm lớp sơ cấp và thứ cấp) liên kết với nhau tạo thành compozit đa lớp và được gọi là tế bào.

Cấu trúc giải phẫu của tre - luồng.

Tre thuộc họ cỏ Bambusoideae, là một ligno-xenlulo compozit tự nhiên trong đó các sợi xenlulo được bao bọc bởi nền lignin. Chiều dài trung bình của sợi xenlulo khoảng 2 mm và đường kính trung bình trong khoảng 10÷20μm. Độ cứng của tre phụ thuộc chủ yếu vào số lượng các bó sợi và kiểu phân bố của chúng (*hình 1.1*)



A: Cọng tre hay thân tre.

B: Mặt cắt ngang của thân tre.

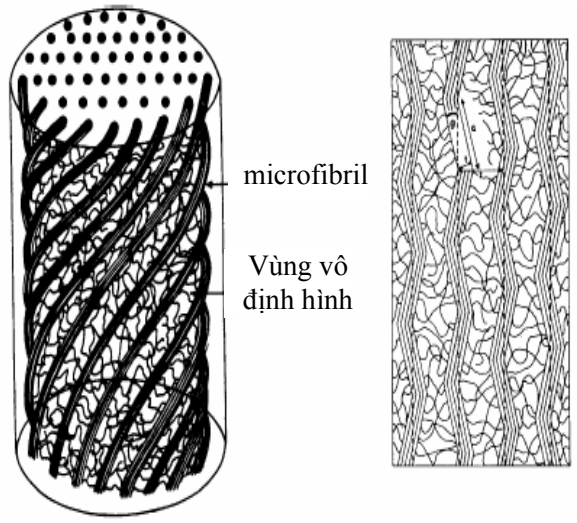
C: Mặt cắt của tre được phóng to (×10).

Y: Minh hoạ các bó mạch được gắn vào trong nhu mô X.

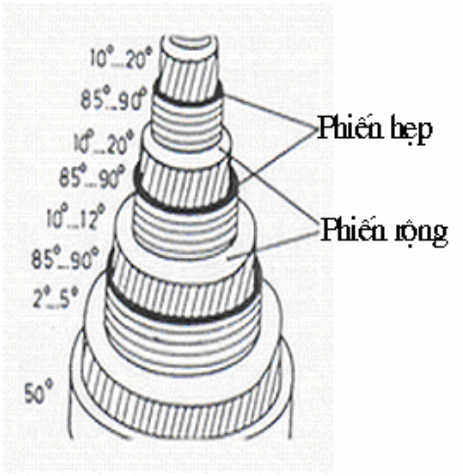
D: Một bó mạch được phóng to (×80) để minh hoạ sự bện sợi hay tạo sợi (1), cấu trúc dạng ống metaxylam (2), vỏ bọc mô cứng (3), khoảng trống gian bào (4), và Libe (5).

Hình 1.1. Cấu trúc giải phẫu của tre

Các sợi tự nhiên được hình thành từ các sợi nhỏ hơn (fibril), các sợi nhỏ này chạy dọc theo chiều dài của sợi. Mỗi sợi nhỏ là một cấu trúc lớp phức tạp và được cấu tạo bởi một thành sơ cấp mỏng bao quanh lớp thứ cấp dày hơn. Trong lớp thứ cấp là các sợi xenlulo vô cùng nhỏ (microfibril), các sợi này được lượn xoắn quanh trục của sợi (*hình 1.2)*[1].



Hình 1.2. Cấu tạo lớp thứ cấp



Hình 1.3. Cấu trúc lớp của sợi luồng

Có nghĩa là tất cả các loại sợi tự nhiên trên cơ sở ligno-xenlulo bao gồm các sợi xenlulo vô cùng nhỏ trong nền vô định hình của lignin và hemixenlulo. Góc giữa trục của sợi và các sợi vô cùng nhỏ được gọi là góc sợi. Bản thân sợi thực vật nói chung và sợi tre nói riêng là vật liệu được gia cường bằng sợi xenlulo do đó góc sợi và hàm lượng xenlulo quyết định ứng xử cơ học của sợi [2-4].

Liese đã đưa ra hình ảnh về siêu cấu trúc của sợi tre (hình 1.3). Phiến tre bao gồm các lớp hẹp và rộng xen kẽ nhau với sự định hướng sợi khác nhau. Trong lớp rộng, các sợi nhỏ được định hướng tại các góc nhỏ hơn so với trục của sợi, trong khi ở các lớp hẹp sợi nhỏ chủ yếu được định hướng ngang. Đồng thời, hàm lượng lignin trong lớp hẹp cao hơn so với lớp rộng. Nhờ cấu trúc lớp này mà sợi có độ bền kéo rất cao [3,4].

Góc giữa sợi nhỏ và trục sợi lớn được gọi là góc tế vi. Hàm lượng của các sợi tế vi và góc tế vi quyết định tính chất cơ học của sợi. Trong tre, xenlulo và hemixenlulo chiếm hơn 50%, lignin là thành phần phong phú thứ

hai. Lignin có chức năng kết dính và làm nền cho xenlulo. Nó là một hệ thống dự trữ năng lượng và phản ứng lại đối với những biến đổi cơ học .

Mc Laughlin và Tait đã mô tả cấu trúc của sợi tự nhiên. Họ cho rằng độ bền kéo và modun Young tăng cùng với tăng của hàm lượng xenlulo và giảm góc tế vi.

Sợi tre có độ dài trung bình 2mm, đường kính trung bình 10-20 μm, khối lượng riêng (600-800) kg/m^3. Sợi tre có độ bền cao, có tính chất đơn hướng. Tính chất cơ học của sợi tre (tính theo chiều dọc) được trình bày ở bảng sau:

Bảng 1.1. Tính chất cơ lý của sợi tre

Độ bền kéo, MPa	Độ bền uốn, MPa	Độ bền va đập, KJ/m^2	Độ uốn cong, mm
2,0	2,3	63,5	6,3

Như vậy sợi tre có hàm lượng xenlulo cao, góc tế vi nhỏ, hàm lượng lignin cao nên là một trong những loại sợi tự nhiên có đặc tính vật lý và độ bền cơ học cao nhất.

1.1.3. Thành phần hóa học của tre - luồng

Thành phần chính của tre là xenlulo, hemixenlulo và lignin. Trong đó, xenlulo và hemixenlulo chiếm khoảng hơn 50% tổng số thành phần hóa học [3,4]. Còn nếu tre ở dạng sợi thì chủ yếu là chứa xenlulo. Tính chất của mỗi thành phần đều góp phần vào tính chất của sợi tre. Hemixenlulo gắn liền với khả năng phân hủy sinh học, hấp thụ ẩm và phân hủy nhiệt, tuy nhiên độ bền nhiệt của hemixenlulo là nhỏ nhất.Lignin ổn định hơn nhưng nó lại bị phân hủy bởi tia tử ngoại [5].

Tre có thành phần cấu tạo chung cũng như các loại thực vật khác và cũng có những đặc điểm riêng của họ tre. Điều kiện sinh, hóa, thổ nhưỡng và

tuổi ảnh hưởng không chỉ tới cấu trúc mà còn tới thành phần hóa học của tre [2]. Thành phần hóa học của tre như sau [6,7]:

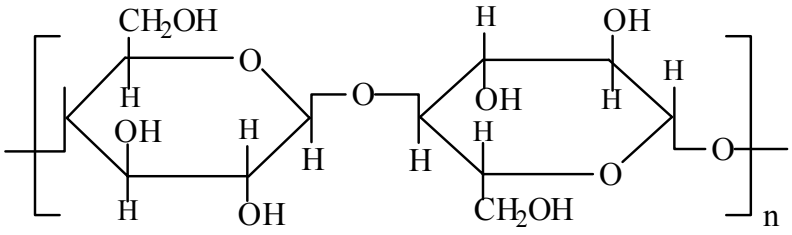
Bảng 1.2. Thành phần hoá học của tre.

Thành phần	Hàm lượng, %
Xenlulo	46÷48
Lignin	20÷22
Pentoza	16÷17
Phần tan trong nước nóng	8÷10
Phần tan trong nước lạnh	6÷8
Độ tro	2÷3
Đường kính xơ	0,01 ÷ 0,02 mm
Chiều dài xơ	2,5 ÷ 2,7 mm

Ngoài những thành phần chính trên trong tre nứa còn có chứa một lượng nhỏ các thành phần khác như: protit, nhựa, sáp, các chất mầu…[2,6,7].

Xenlulo

Xenlulo được coi là một polysacarit tự nhiên, có cấu trúc mạch thẳng không phân nhánh và được tạo thành từ các mắt xích cơ bản là D-anhydroglucopyrano. Các mắt xích này liên kết với nhau qua liên kết 1,4-β-D-glucozit [14,21]. Công thức phân tử của xenlulo là $(C_6H_{10}O_5)n$ hay $[C_6H_7(OH)_3]n$.



Xenlulo là một polyme và có những tính chất riêng. Trung bình mỗi phân tử xenlulo có chứa 3000 mắt xích cơ bản, trong một số phân tử xenlulo đặc biệt có thể có chứa tới 26000 mắt xích cơ bản. Đại phân tử xenlulo có thể có cả mắt xích là các monosacarit khác nhau như hecxoza, pentoza và axit

uronic. Đặc điểm và thành phần của xenlulo phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp nó trong tự nhiên [2,6].

Do trong phân tử có chứa các nhóm hydroxyl phân cực mạnh nên mạch phân tử xenlulo có tính chất bất đối xứng cao. Xenlulo có cấu trúc gồm những phần tinh thể định hướng cao và những phần vô định hình. Tính chất cơ lý của phần tinh thể cao hơn phần vô định hình. Ranh giới giữa các phần này không rõ ràng. Do có liên kết hydro nên khả năng hòa tan của xenlulo bị hạn chế. Xenlulo không tan nhiều trong dung môi thông thường, bị trương nở trong dung dịch $ZnCl_2$, H_2SO_4, xút loãng. Trong quá trình hòa tan xenlulo bị trương nở trước rồi mới hòa tan. Liên kết glucozit trong xenlulo rất dễ tham gia phản ứng phân hủy oxy hóa, thủy phân dưới tác dụng của oxy không khí, axit, kiềm loãng. Xenlulo bị thủy phân trong môi trường axit, mạch bị đứt dần dần cuối cùng tạo ra đường D-glucoza. Liên kết glucozit bị phân hủy dưới tác dụng của nhiệt độ, vi sinh vật dẫn đến bị đứt mạch [6].

Pentoza (hemixenlulo)

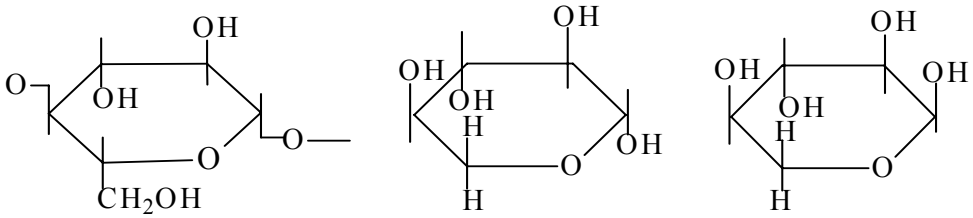
Pentoza là một loại hemixenlulo hay còn gọi là hydrat cacbon polysacarit, khi thủy phân cho đường pentoza có chứa 5 nguyên tử cacbon trong cấu trúc phân tử. Ngoài đường khi thủy phân hemixenlulo còn có thể tạo ra axit polyuronic [6]. Hemixenlulo cấu tạo từ một nhóm các polysacarit, các polysacarit này còn lại cùng với xenlulo sau khi lignin được tách ra [2].

Pentoza có cấu trúc phức tạp hơn xenlulo. Nó có thể là polyme của một loại đơn vị pentoza hoặc có thể là copolyme của pentoza và hecxoza. Cấu trúc phân tử có thể có mạch nhánh, độ trùng hợp của hemixenlulo nhỏ hơn từ 10 tới 100 lần so với của xenlulo ($n<200$). Do cấu trúc có phân nhánh nên pentoza có cấu trúc chủ yếu ở dạng vô định hình, ngoài ra còn có một lượng nhỏ tồn tại ở vùng tinh thể của xenlulo. Vì cấu trúc chủ yếu là vô định hình nên khả năng phản ứng của pentoza lớn hơn xenlulo rất nhiều.

Pentoza dễ dàng bị thủy phân. Quá trình thủy phân xảy ra như sau:

$$(C_5H_{10}O_4)_n + n\,H_2O \longrightarrow n\,C_5H_{10}O_5$$

Ngoài ra còn có thể tạo ra một lượng nhỏ xyloza và arabinoza



Pentoza Xyloza Arabinoza

Mạch chính của pentoza có kiểu liên kết 1,4-β-D-glucozit nên cấu tạo mạch tương tự như xenlulo. Các mạch nhánh có cấu tạo từ xyloza, arabinoza, axit uronic. Trong thực vật pentoza làm tăng độ bền cơ học cho gỗ và là chất dự trữ dinh dưỡng cho cây [6].

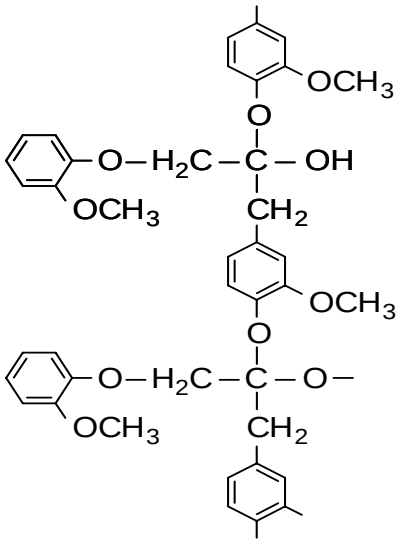
Hemixenlulo tan được trong dung dịch kiềm, có thể tách ra nhờ trích ly bằng dung dịch NaOH 18%. Hemixenlulo là thành phần gây ra sự phân hủy bởi vi khuẩn, nhưng có khả năng hấp thụ ẩm cao và làm suy giảm độ bền nhiệt của sợi.

Lignin.

Lignin là thành phần hóa học phong phú thứ hai của tre. Chức năng của nó là kết dính và là nền cho sợi xenlulo gia cường. Lignin là hệ thống dự trữ năng lượng và chống lại các tác động cơ học như là một thành phần của vật liệu compozit [2,6].

Lignin là polyme thơm tự nhiên, là hỗn hợp phức tạp của nhiều polyme dạng phenolic, có cấu tạo không gian ba chiều. Trong thực vật, lignin là chất liên kết giữa các tế bào, làm cho thành tế bào cứng hơn, chịu va đập, nén, bền dưới tác dụng của vi sinh vật. Vai trò sinh lý trong thực vật của lignin chưa được xác định rõ. Có quan điểm cho rằng axit polyuronic và các hydrocacbon

là thành phần tạo nên lignin. Dạng công thức cấu tạo điển hình của lignin như sau [2].



Lignin có cấu trúc vô định hình, có khối lượng phân tử 4000 ÷ 10000, độ trùng hợp n = 25 ÷ 45. Liên kết giữa lignin và xenlulo trong tre khá bền vững, bản chất của liên kết này chưa được xác định rõ ràng. Liên kết giữa các đơn vị lignin rất phức tạp, hơn nữa khi tách lignin từ tre để nghiên cứu thì nó đã bị biến đổi ít nhiều, do đó người ta chỉ đưa ra một số dạng liên kết đơn giản có thể tồn tại trong lignin. Liên kết đó có thể là liên kết giữa nguyên tử cacbon mạch thẳng và mạch thẳng, liên kết giữa cacbon thơm và thơm, liên kết ete qua nhóm hydroxyl của rượu, liên kết qua nhóm -OH của phenol…[6,7].

Trong lignin có nhiều nhóm chức như nhóm hydroxyl tự do, nhóm metoxyl, nhóm cacbonyl và nối đôi. Do đó lignin có thể tham gia các phản ứng như oxy hóa làm đứt mạch cacbon tạo thành các axit béo và thơm, hydro hóa và khử, phản ứng halogel hoá, phản ứng metyl hóa… Lignin nóng chảy và phân hủy ở nhiệt độ 140 ÷ 160^{o}C.

Lignin có tính kỵ nước, tính chất cơ học thấp hơn nhiều so với xenlulo, có khả năng ổn định nhiệt tốt nhưng dễ suy giảm độ bền do tia tử ngoại.

Các chất vô cơ.

Hàm lượng các chất vô cơ trong một loại thực vật thường được quy về hàm lượng tro, nó được đo xấp xỉ bằng lượng muối khoáng và các chất vô cơ khác trong sợi sau khi nung ở nhiệt độ 575±25^{o}C. Hàm lượng các chất vô cơ có thể khá cao trong các loại thực vật có chứa nhiều silica. Các cation thường gặp trong thành phần của tro là K^{+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, và các anion của các axit sunfuric, clohydric, photphoric, silic [6,7].

Thành phần tan trong nước.

Các chất tan trong nước có trong thành phần của tre chủ yếu là tinh bột, muối vô cơ, chất mầu, tanit…Ngoài ra trong thành phần của tre còn chứa các axit béo, sáp, nhựa và protein. Hàm lượng các chất này nhỏ và thường được xử lý loại bỏ trước khi sử dụng [2,6,7]

1.1.4. Tính chất của tre - luồng

Tính chất hóa học.

Tre được coi là một compozit tự nhiên với pha nền là lignin và hemixenlulo được gia cường bằng sợi xenlulo, do đó tre cũng có các tính chất hóa học tương tự như tính chất của các thành phần cấu tạo nên. Tuy nhiên, ở đây không bao gồm mọi tính chất của các thành phần mà chỉ là sự kết hợp các tính chất đó. Vì vậy, tre có một số tính chất hóa học như: có khả năng tác dụng với các chất halogel, tham gia phản ứng metyl hóa và đặc biệt là có khả năng phân hủy dưới tác dụng của vi sinh vật và oxy không khí…

Tính chất cơ học.

McLaughlin và Tait đã đưa ra các nghiên cứu về nhiều loại thực vật và liệt kê các tính chất vật lý cũng như cơ học của chúng. Từ đó có thể thấy độ bền kéo và modun đàn hồi tăng lên cùng với tăng thành phần xenlulo và giảm góc sợi. So với các sợi tự nhiên khác, sợi tre có chứa hàm lượng khá cao các

xenlulo (~60 %) và góc sợi nhỏ (10÷12^o) kết hợp với hàm lượng lignin cao (~32 %) nên tre có khối lượng riêng thấp nhất, có độ bền cơ học cao và đặc biệt là độ bền kéo. Tính chất cơ lý của tre được trình bầy ở bảng 1.6 [3,4].

Cũng như thành thành phần hóa học, tính chất cơ lý của tre cũng phụ thuộc vào nhiều yếu tố: giống loài, thổ nhưỡng, khí hậu, tuổi, độ cao của cây, độ ẩm, điều kiện sau khi khai thác… Độ ẩm trong tre tươi cao, độ ẩm giảm dần từ gốc tới ngọn và khi tuổi của cây càng cao thì độ ẩm càng giảm. Độ ẩm trong tre tươi thay đổi trong một khoảng rộng từ 40% đến hơn 100% [5].

Độ bền kéo, nén, uốn của tre khô cao hơn nhiều so với tre tươi. Nói chung độ bền của tre giảm dần từ gốc tới ngọn, từ ngoài vào trong theo chiều dày của ống tre. Khi ở điều kiện độ ẩm của không khí thấp thì độ bền giữa phần gốc và phần ngọn không khác nhau nhiều lắm (không quá 10%). Độ bền của phần cật cao hơn phần ruột khá nhiều, nhất là độ bền kéo, mức độ khác biệt tùy theo tuổi và loài cây. Tuổi thọ cho độ bền cao nhất thường khoảng 4÷6 năm. Ngoài ra, tính chất cơ lý của tre cũng còn phụ thuộc vào hàm lượng sợi xenlulo. khi hàm lượng sợi tre thay đổi từ 15÷20% đến 60÷65 % thì độ bền kéo thay đổi từ 100÷600 MPa và modun thay đổi từ 3÷15 GPa [5,8].

Bảng 1.3. Tính chất cơ lý của sợi tre.

Các đặc tính	Tre (theo chiều ngang sợi)	Tre (theo chiều dọc sợi)
Khối lượng riêng, g/cm^3	0,802	0,802
Độ bền kéo, MPa	8,6 (±1,02)	200,5 (±7,08)
Độ giãn dài	0,1 mm	10,2 %
Modun đàn hồi, GPa	-	19,6 (±2,09)
Độ bền uốn, MPa	9,4 (±0,3)	230,09 (±9,06)
Độ võng	Tách sợi	6,3 mm
Độ bền va đập, KJ/m^2	3,02 (±1,08)	63,54 (±4,63)

1.1.5. Các phương pháp chế tạo sợi tre - luồng.

Xử lý và chế biến sợi tre là giai đoạn quan trọng trong quá trình gia công tạo thành vật liệu. Để tạo cho sợi tre có khả năng phối trộn tốt với các loại nhựa nền nên sử dụng phối hợp cả phương pháp hoá học và cơ học.

Các phương pháp cơ học

Abhijit P. Deshpande và các cộng sự [8] đã áp dụng hai phương pháp cơ học để tách các sợi tre từ các nan tre (đã qua xử lý kiềm). Đó là phương pháp ép và phương pháp cán dập. Quá trình tách bằng phương pháp cơ học phải được thực hiện với một lực tác dụng thích hợp, nếu lực tác dụng ở mức cao sẽ gây sự mài mòn và gây những khuyết tật cho sợi tre.

a. Phương pháp ép.

Một lớp nan tre được đặt giữa hai bản ép với lực ép xác định (10 tấn). Thời gian ép và chiều dày ban đầu của nan là những nhân tố rất quan trọng đối với chất lượng của sợi thu được. Thời gian ép được lựa chọn để áp dụng cho phương pháp này khoảng 10 giây. Chiều dày ban đầu của lớp nan tre 1,25÷2 cm.

b. Phương pháp cán dập.

Ở phương pháp này các phoi tre chịu lực giữa hai trục cán, một trục cố định và một trục quay. Ví dụ nếu đường kính của trục là 7 cm thì khoảng cách giữa hai trục là 0,1 mm đối với nan tre có chiều dày là 0,75 mm và tốc độ quay của trục là 60 vòng/phút.

Với cả hai phương pháp trên thì các nan tre đều được dễ dàng phân tách thành các chuỗi sợi, chiều dài của nan tre có thể thay đổi. Phương pháp cán dập không thích hợp với chiều dài nan nhỏ hơn hoặc bằng đường kính của trục, còn phương pháp ép cho chiều dài sợi trong khoảng 8÷20 cm.

Phương pháp tách nổ bằng hơi nước [16].

Kĩ thuật gia nhiệt bằng hơi nước và giảm áp đột ngột được sử dụng để tách sợi tre từ cây tre. Kĩ thuật này được biết đến như là một phương pháp hiệu quả để tách lignin ra khỏi vật liệu gỗ.

Tuy nhiên, kết quả ảnh SEM chỉ ra rằng các bó sợi vẫn không được tách triệt để thành các sợi đơn và một lượng lớn lignin vẫn còn giữ lại trên bề mặt bó sợi sau khi áp dụng phương pháp này. Theo kết quả nghiên cứu của Kazya Okubo và các cộng sự đã chỉ ra rằng khi kết hợp phương pháp này với các phương pháp cơ học có thể chế tạo sợi tre có tính chất tương tự như sợi cotton và gọi là cotton tre (BFc). Đường kính của BFc khoảng 10÷30 μm và lignin hầu như được loại bỏ khỏi bề mặt sợi.

Bảng 1.4. Thông số của phương pháp tách nổ bằng hơi nước.

Thành phần	Nhiệt độ, ^oC	Áp suất, MPa	Thời gian, phút	Số lần thực hiện
Tre	170	0,8	100	8

1.1.6. Các phương pháp xử lý bề mặt sợi tre - luồng.

Sợi tre, luồng cũng như các loại sợi tự nhiên khác đều có nhược điểm chung là độ hút ẩm cao và khả năng bám dính với nhựa nền kém, nhất là các loại nhựa không phân cực, kỵ nước. Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về việc xử lý sợi thực vật để giảm sự hút ẩm và tăng độ bám dính với nhựa nền **[**2**].**

Phương pháp vật lý

Các phương pháp vật lý như: kéo căng, cán ép, xử lý nhiệt và quá trình kéo sợi lai ghép sợi thường được sử dụng để xử lý bề mặt sợi tre. Các phương pháp này không làm thay đổi thành phần hoá học của sợi tre mà chỉ thay đổi

cấu trúc và tính chất bề mặt sợi do đó ảnh hưởng đến liên kết cơ học với polyme.

Ngoài các phương pháp trên người ta còn sử dụng các phương pháp phóng điện như corona, plasma lạnh.

Phương pháp hoá học

Việc sử dụng sợi tự nhiên để làm chất gia cường cho vật liệu PC trong thời gian gần đây đang được đặc biệt chú ý ở góc độ môi trường và giá thành. Trong các loại sợi tự nhiên thì sợi tre, luồng là các loại sợi có sản lượng lớn ở nước ta, có tính chất cơ lý cao, dễ gia công và xử lý. Một ưu điểm nữa là các cây họ tre phát triển nhanh hơn các loài gỗ, chỉ sau 6 tháng là có thể khai thác được.

Sợi thực vật nói chung và sợi tre nói riêng có độ phân cực rất lớn nên nhìn chung không tương hợp với các polyme kị nước ví dụ như PP. Để tăng sự tương hợp người ta tiến hành biến tính bề mặt sợi với mục tiêu làm giảm tính ưa nước của sợi, để từ đó tăng tính kị nước. Có rất nhiều phương pháp được tiến hành như: thay đổi sức căng bề mặt sợi, tẩm sợi, liên kết hoá học. Cụ thể, có thể xử lý các sợi bằng hợp chất silan, chitosan, anhydryt axetic, acrylonitril và kiềm.

a. Xử lý kiềm

Xử lý kiềm là một phương pháp quan trọng nhất đối với sợi tự nhiên. Quá trình ngâm kiềm thường được tiến hành kết hợp với xử lý cơ học để tăng hiệu quả tách sợi cũng tăng diện tích bề mặt sợi . Quá trình ngâm kiềm được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D1995. Theo tiêu chuẩn này các sợi thực vật nói chung và sợi tre nói riêng được ngâm vào dung dịch kiềm mạnh trong nước với nồng độ thích hợp nhằm tạo ra sự trương nở sợi lớn và kết quả là

làm thay đổi cấu trúc, kích thước, cấu trúc hình thái và tính chất cơ học của sợi.

Theo những nghiên cứu trước đây thành phần chính của sợi tre là xenlulo, lignin và hemixenlulo trong đó hemixenlulo được cấu tạo chủ yếu từ xylan, polyuronic và hexoza. Các thành phần này của hemixenlulo lại rất nhạy cảm với tác dụng của kiềm trong khi lignin và xenlulo hầu như không chịu ảnh hưởng.

Tuy nhiên, theo kết quả của những nghiên cứu gần đây lại cho thấy ngâm kiềm có tác dụng tách không chỉ hemixenlulo mà còn cả lignin do đó ảnh hưởng tới đặc trưng kéo của sợi. Khi hemixenlulo được tách ra, vùng liên kết giữa các sợi đơn sẽ trở nên kém chắc đặc và linh động hơn nên tạo cho các sợi đơn có nhiều khả năng tự xắp xếp lại dọc theo hướng biến dạng kéo. Khi sợi được kéo căng, sự xắp xếp lại giữa các sợi đơn như vậy sẽ làm cho phân bố tải trọng bởi chính các sợi này trở nên tốt hơn và kết quả là ứng suất của sợi cao hơn. Ngược lại, việc lignin được tách ra dẫn tới làm yếu chất nền giữa các sợi đơn và điều này có ảnh hưởng bất lợi tới sự chuyển ứng suất giữa các sợi đơn do đó ảnh hưởng tới ứng suất tổng thể của sợi dưới tác dụng của biến dạng kéo. Nếu lignin được tách ra từ từ, các phiến mỏng nằm giữa liên kết các tế bào cơ bản với nhau có xu hướng trở nên mềm dẻo và đồng nhất hơn do việc tách từ từ tránh được các vi khuyết tật trong khi bản thân các tế bào cơ bản bị ảnh hưởng không đáng kể.

Một số tác giả cho rằng xử lý kiềm làm tăng chỉ số phần trăm kết tinh, giảm góc sợi và tăng sự định hướng phân tử do đó làm tăng modun đàn hồi của sợi. Không những thế xử lý kiềm còn cải thiện khả năng kết dính giữa nhựa nền và sợi.

Như vậy, xử lý kiềm làm tăng tính chất cơ học của sợi, tăng khả năng kết dính giữa sợi và nền và do đó làm tăng chất lượng của compozit.

b. Quá trình axetyl hoá sợi (Axetylation) [9]

Quá trình thường được tiến hành sau khi sợi đã được xử lý kiềm. Khả năng hút ẩm của sợi là do các nhóm chức -OH của sợi tạo nên. Các nhóm -OH này nằm ở xenlulô, hemixenlulô và lignin. Để tránh hiện tượng này người ta kết hợp các nhóm axetyl vào các hợp phần hữu cơ có chứa các nhóm -OH, -NS hoặc $-NH_2$. Thông thường để axetyl hoá người ta thường sử dụng axit axetic hoặc axit cloric được đun nóng trong dung dịch như benzen hoặc axit axetic. Các nhóm -OH của sợi sẽ được axetyl hoá theo nhiều cách khác nhau, nếu có xúc tác hoặc có hai dung môi trộn hợp cùng nhau thì khả năng phản ứng cao. Các nhóm -OH trong sợi được thay thế bằng các nhóm cacbonyl. Điều kiện tối ưu cho quá trình axetyl hoá là tỉ lệ giữa nhóm -OH và hàm lượng nhóm axetyl khi tiến hành là 1:3 và tiến hành ở nhiệt độ 100^0C trong vòng 8 giờ.

Sau quá trình biến tính độ phân cực của sợi tre giảm, điều đó thể hiện ở tăng góc tiếp xúc của sợi sau khi xử lý so với trước xử lý và được trình bày ở bảng 1.5.

Bảng 1.5. Góc tiếp xúc sợi trước và sau khi tiến hành quá trình axetyl.

Mẫu tre	Góc tiếp xúc (độ)
Trước khi xử lý	63,08
Sau khi xử lý	85,73

Như vậy bề mặt sợi tre sau khi axetyl hoá có góc tiếp xúc tăng 30% so với bề mặt sợi chưa được xử lý chứng tỏ độ phân cực của bề mặt sợi tre giảm rõ rệt do giảm hàm lượng nhóm –OH. Điều này đồng nghĩa với sự tăng mức độ tương hợp giữa sợi và nền, do đó làm tăng tính chất cơ học của vật liệu[10].

Bên cạnh đó sau khi axetyl hoá, hàm lượng ẩm trong sợi giảm rõ rệt dẫn đến tăng tính chất cơ học của sợi do giảm bớt các khuyết tật dạng lỗ khi nước trong sợi bốc hơi [11].

c. Biến tính bằng silan

Các hợp chất silan dùng cho quá trình biến tính bề mặt sợi thường có công thức dạng R-$(CH_2)_n$-$Si(OR')_3$. Trong đó R- là nhóm chức hữu cơ, chẳng hạn -NH_2, -NCO, -CN, -$CH=CH_2$... Tuy nhiên phải tuỳ thuộc nhựa nền mà lựa chọn sao cho hợp lý.

Sử dụng aminosilan và izoxianatsilan để biến tính bề mặt sợi tre trong quá trình chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa PP gia cường sợi tre có khả năng làm tăng độ bám dính giữa nền và sợi. Điều đó được giải thích bởi sự tạo thành các nhóm -NH_2 và -NCO trên bề mặt sợi làm tăng khả năng tương tác giữa bề mặt sợi với các nhóm chức của MA-PP. Ngoài việc sử dụng các hợp chất silan tuỳ vào từng trường hợp cụ thể người ta còn sử dụng một số chất liên kết khác được chỉ ra trong bảng:

Bảng 1.6. Một số chất liên kết trong vật liệu PC cốt sợi thực vật.

Sợi/nhựa	Chất ghép nối	Sự tăng tính chất cơ học (%)		
		Độ bền kéo	Modun đàn hồi	Năng lượng va đập
Sợi đay/EP	Acrylic axit	Không đổi	-	100
Xenlulo/UP	Dimetanolmelamin	Không đổi	-	100
Xenlulo/PS	Isoxyanate	30	Không đổi	50
Xenlulo/PP	Stearic axit	30	15	50
	MA-PP	100	Không đổi	-
Sợi lanh/PP	Silan	Không đổi	50	-
	MA-PP	50	100	-

1.1.7. Ưu nhược điểm của sợi tre - luồng.

Ưu điểm.

Khối lượng riêng của sợi thực vật nói chung và sợi tre nói riêng thấp nên độ bền và độ cứng riêng của sợi thực vật cao hơn sợi thủy tinh. Do đó độ bền và độ cứng riêng của vật liệu PC/sợi thực vật cũng cao hơn, đặc biệt thích hợp để thiết kế các chi tiết chịu uốn.

Sợi thực vật là nguồn nguyên liệu tái tạo dồi dào, quá trình sản xuất đòi hỏi ít năng lượng nên có thể triển khai sản xuất với vốn đầu tư thấp, giá thành sản phẩm hạ. Dễ gia công, hầu như không mài mòn thiết bị, không gây dị ứng da.

Phế thải sau khi sử dụng có khả năng phân hủy sinh học, dễ đốt cháy nên không gây tác động xấu tới môi trường.

Nhược điểm.

Sợi thực vật cho độ bền của vật liệu PC thấp hơn sợi thủy tinh, tuy nhiên có thể nâng cao độ bền bằng cách lai tạo sợi thực vật với sợi thủy tinh.

Sợi thực vật nhìn chung dễ hấp thụ ẩm, khả năng bám dính của sợi chưa xử lý với nền polyme không phân cực kém nên làm giảm độ bền và tuổi thọ của sản phẩm vì vậy thường phải xử lý bề mặt sợi trước khi sử dụng.

Nhiệt độ gia công bị hạn chế bởi nhiệt độ phân hủy sợi (dưới $200^{o}C$).

1.1.8. Ứng dụng của sợi tre - luồng.

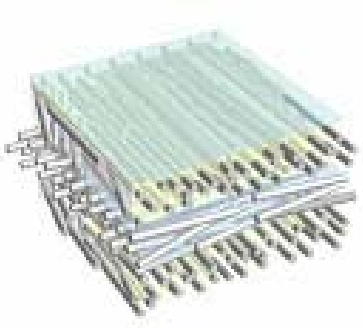
Một vài nghiên cứu đã được thực hiện với sợi tre. Người ta đưa ra một số dạng của tre để ứng dụng trong thực tế. Dạng cả cây tre, dạng khúc tre, các mảnh tre và dạng sợi. Các dạng khác nhau của tre đã được ứng dụng trong các kết cấu có chiều cao thấp để chống lại động đất và gió mạnh. Compozit mat tre kết hợp với gỗ để làm các xà, dầm và tường trong các kết cấu có độ cao

thấp [12]. Ngoài ra tre còn được sử dụng như chất gia cường với các loại polyme nhiệt dẻo và nhiệt rắn khác nhau để chế tạo một số phụ tùng ôtô [13].

1.2. VẬT LIỆU PC GIA CƯỜNG BẰNG SỢI THỰC VẬT

1.2.1. Giới thiệu chung

Nhiều thập niên qua, các nhà khoa học đã quan tâm nghiên cứu các loại vật liệu polyme gia cường bằng sợi. Chất gia cường cho vật liệu compozit này thường là các sợi: aramit, cacbon và sợi thủy tinh, vật liệu này được ứng dụng làm nội thất máy bay, công nghiệp ô tô, xây dựng và các thiết bị thể thao.



Tuy nhiên, theo các nhà nghiên cứu vật liệu học, vật liệu polyme compozit (PC) gia cường bằng sợi thực vật có lịch sử phát triển từ lâu. Từ rất nhiều thiên niên kỷ trước, người Ai Cập đã biết trộn rơm rạ với đất sét sau đó đem phơi khô dùng làm vật liệu xây dựng. Vào năm 1908, vật liệu PC trên nền nhựa phenol, melamin-fomandehit (PF, MF) được gia cường bằng giấy, xơ bông… là loại compozit cốt sợi thực vật đầu tiên đã được sử dụng chế tạo với số lượng lớn các sản phẩm dạng tấm, ống dùng trong các thiết bị điện [14,15].

Ngày nay, sợi tự nhiên gia cường trong vật liệu compozit được coi là hướng nghiên cứu mới. Thật vậy, việc xem xét về khía cạnh sinh thái học như khả năng tái tạo và sản phẩm thân thiện với môi trường đang được chính phủ nhiều nước quan tâm và xúc tiến với nhiều dự án lớn. Sợi tự nhiên có các đặc điểm sau:

Ưu điểm:

- Sợi có tỷ trọng thấp, dẫn đến độ bền và độ cứng riêng cao hơn sợi thuỷ tinh, đặc biệt thích hợp sử dụng cho các sản phẩm chịu uốn.

- Sợi tự nhiên là nguồn nguyên liệu tái tạo, dồi dào.
- Có thể triển khai sản xuất với vốn đầu tư thấp, giá thành sản phẩm hạ.
- Dễ gia công, không mài mòn thiết bị.
- Phế thải sau khi sử dụng có khả năng phân huỷ sinh học, dễ phân huỷ hoàn toàn bằng nhiệt.

Nhược điểm:

- Có tính chất cơ học thấp hơn sợi thuỷ tinh và sợi cacbon. Tuy nhiên, có thể nâng cao độ bền cho vật liệu compozit bằng cách lai tạo sợi thực vật với sợi thuỷ tinh.
- Sợi tự nhiên dễ hấp thụ ẩm làm trương sợi, giảm độ bền và tuổi thọ của sản phẩm. Có thể khắc phục bằng cách sơn phủ bề mặt vật liệu hoặc axetyl hoá bề mặt sợi.
- Nhiệt độ gia công thấp, hạn chế dưới 200^0C.

Bảng 1.7. thể hiện độ bền kéo, môđun đàn hồi... của một số loại sợi tự nhiên và sợi tổng hợp:

Bảng 1.7. Một số tính chất của sợi tự nhiên và sợi tổng hợp [16,17]

Loại sợi	Tỷ trọng (g/cm^3)	Môđun đàn hồi (GPa)	Độ bền kéo (GPa)	Giá (USD/tấn)	Năng lượng để sản xuất (GJ/tấn)
Tre -gỗ	0,6-1.2	11-53	1,6-2,95	200-1000	4
Lanh	1,50	47	1,1	300	-
Đay	1,45	43-57	0,55	300	-
Thuỷ tinh	2,6	70-85	1,35	1200-1800	30
Cacbon	1,8	100-140	1,71	12500	130

Xu hướng hiện nay là cố gắng sử dụng compozit – sợi thực vật thay thế vật liệu compozit – sợi thủy tinh trong các ứng dụng không kết cấu. Ngoài ra,

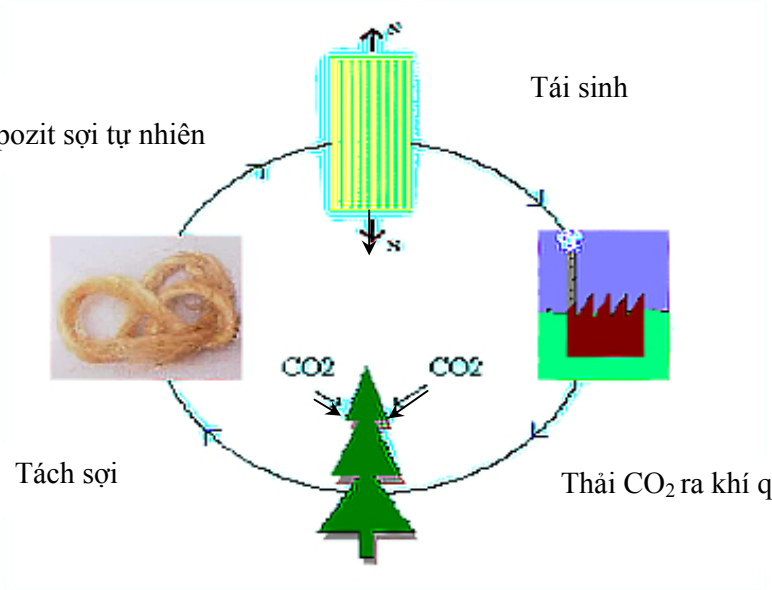
các chi tiết ô tô trước đây làm bằng compozit sợi thủy tinh nay đã được sản xuất bằng vật liệu compozit không ảnh hưởng đến môi trường.

Nhiều vật liệu nghiên cứu tiến hành trên sợi xenlulo gia cường cho nhựa. Tất cả các nhà nghiên cứu ở lĩnh vực này đều cho rằng vật liệu compozit – sợi thực vật có một số hạn chế như: khả năng không tương hợp với một số nền polyme, độ hút ẩm cao,

Vấn đề đầu tiên và quan trọng nhất là liên kết giữa sợi thực vật – nhựa nền. Vai trò của nhựa nền trong vật liệu compozit gia cường bằng sợi là chuyển tải trọng tới sợi thông qua ứng suất trượt tại bề mặt phân chia pha. Quá trình này yêu cầu có liên kết tốt giữa nhựa nền và sợi. Để tăng mối liên kết này người ta có thể: xử lý vật lý (plasma, corona) và xử lý hóa học (anhydit maleic, isocyanat, NaOH, permanganate và peroxit).

Vấn đề thứ hai, tính chất của vật liệu compozit bị ảnh hưởng bởi tính chất của sợi. Tính chất của sợi thực vật rất khác nhau phụ thuộc vào điều kiện thổ nhưỡng. Điều này rất khó để đạt được kết quả tính chất cơ học giống nhau sau mỗi lần làm thí nghiệm. Các tính chất của sợi như độ không ổn định kích thước đã được cải thiện bằng cách xử lý hóa học bằng anhydit maleic, anhydrit acetic và silan.

Mặc dù tính chất cơ học của sợi tự nhiên thấp hơn sợi thủy tinh (bảng 1.7), các đặc trưng của chúng đặc biệt là độ bền kéo có thể so với giá trị cao nhất của sợi thủy tinh. Nhưng chúng nhẹ hơn sợi thủy tinh khoảng 50% và giá thành thấp hơn nhiều so với sợi thủy tinh, do vậy vật liệu compozit gia cường bằng sợi tự nhiên đang được sử dụng ngày càng nhiều trong ngành công nghiệp ôtô, hàng không, xây dựng… Loại vật liệu này có khối lượng riêng thấp, độ bền va đập khoảng 25 KJ/m^2, hấp thụ âm thanh tốt và đang được một số công ty hàng đầu trên thế giới sử dụng.



Hình 1.4. Chu kỳ sống của sợi thực vật

Hình 1.4 cho thấy, chu kỳ sống của vật liệu PC gia cường bằng sợi tự nhiên. Lượng khí CO_2 thải ra không khí từ các nhà máy đã được các cây xanh hấp thụ không gây ảnh hưởng đến hiệu ứng nhà kính.

1.2.2. Ứng dụng của vật liệu PC gia cường bằng sợi thực vật

Với những ưu điểm so với sợi thuỷ tinh như độ bền riêng cao, giá thành thấp, nguồn nguyên liệu dồi dào và có khả năng phân huỷ sinh học trong những điều kiện xác định - vật liệu compozit gia cường bằng sợi thực vật còn được biết đến với các tên khác - "COMPOZIT SẠCH" bởi sự thân thiện với môi trường.

Vật liệu PC có nền polyme nhiệt rắn hoặc nhiệt dẻo gia cường bằng sợi thực vật được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp trên thế giới. Chúng được chế tạo dưới dạng các tấm mỏng, tấm mat… tuỳ thuộc vào lĩnh vực sử dụng.

Vật liệu PC gia cường bằng sợi tre được ứng dụng chủ yếu trong các lĩnh vực sau:

- Làm vật liệu thay thế gỗ: tấm mỏng, tấm lát sàn nhà, panel, ván ghép, tấm lợp mái nhà…
- Trong xây dựng: tấm compozit tre dùng để lát sàn, panel, các vách ngăn, cửa chính, cửa sổ…
- Trong giao thông: cầu, thuyền, bè, thân xe ôtô, nội thất xe ôtô…
- Đồ gia dụng: dụng cụ nhà bếp, đồ trang trí…



Hình 1.5. Các chi tiết bên trong xe Mercedec A-200 nhựa nhiệt dẻo mat sợi thực vật [18]



Hình 1.6. Nhà tạm compozit mat tre [18]

Hiện nay, trong ngành công nghiệp ôtô, vật liệu compozit gia cường bằng sợi thực vật được xem là giải pháp nhằm thay thế cho một số vật liệu truyền thống với mục đích giảm trọng lượng xe cũng như giảm mức độ tiêu thụ năng lượng.

Vật liệu PC gia cường bằng sợi thực vật có sự kết hợp các tính chất cơ học tốt của các cấu tử, và có tỷ trọng thấp. Do mức độ hấp thụ ẩm cao, khả năng bám dính của sợi với nền polyme kém, tính chất cơ học thấp, sợi thực vật có thể làm giảm độ bền và tuổi thọ của sản phẩm. Để khắc phục các nhược điểm trên, người ta đã tiến hành xử lý hoá học, bằng cách sử dụng các chất trợ tương hợp (hay chất ghép nối) và phát triển các kỹ thuật gia công để sản xuất ra vật liệu PC-sợi thực vật có tính chất tối ưu đáp ứng được những yêu cầu khắt khe khi ứng dụng đặc biệt. Một trong những phương pháp đó là sản xuất ra compozit lai tạo giữa sợi thực vật và sợi nhân tạo [19-22].

1.2.3. Một số vật liệu PC-Sợi thực vật

Vật liệu PC-sợi thực vật đã được nghiên cứu trên thế giới

Trong vài thập niên gần đây, vật liệu PC – sợi thực vật được coi là hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực vật liệu compozit, nhằm giảm thiểu ô nhiễm và tạo ra loại vật liệu thân thiện với môi trường. Đây là hướng nghiên cứu không chỉ được quan tâm ở các nước giàu nguồn nguyên liệu thực vật như Ấn Độ, Trung Quốc, Inđônêxia, mà còn ở cả các nước Phương Tây như Đức, Mỹ, Canada [2,16,23,24,25-29].

Vật liệu PC trên cơ sở nhựa nhiệt rắn hoặc nhựa nhiệt dẻo gia cường bằng sợi thực vật được các nhà khoa học trên thế giới tiến hành nghiên cứu rộng rãi, nhằm tạo ra loại vật liệu ít ảnh hưởng đến môi trường ứng dụng trong các ngành công nghiệp kỹ thuật cao như hàng không, ô tô…

Nhựa nhiệt rắn dùng làm nền cho vật liệu PC gia cường bằng sợi thực vật bao gồm: nhựa polyeste, epoxy và phenolic.

Nhựa polyeste không no là loại nhựa nhiệt rắn được sử dụng rộng rãi làm nhựa nền cho vật liệu PC. Đã có nhiều báo cáo nghiên cứu về việc gia cường cho nhựa polyeste bằng sợi thực vật như: polyeste-đay, polyeste-xidan,

polyeste-xơ dừa, polyeste-rơm, polyeste-tơ dứa… Nhựa polyeste gia cường bằng sợi thực vật cho sản phẩm có tính chịu môi trường, chịu nhiệt và chịu ăn mòn tốt. Nó có thể tạo ra các sản phẩm như: thân thuyền, bình chứa, chi tiết điện tử và các ống.

Vật liệu PC trên cơ sở nhựa phenolic-tre dạng tấm được chế tạo dựa trên các tấm tre được dát mỏng hoặc các bó sợi tre. Nó có nhiều ưu điểm như: độ bền, độ cứng của tấm tre tốt hơn so với các tấm gỗ thông thường, có thể chịu được quá trình gia công ở áp lực cao, chịu được công suất sử dụng cao, tuổi thọ dài và khả năng tái sinh tốt.

Vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy gia cường bằng sợi thực vật được nghiên cứu sản xuất các sản phẩm ứng dụng trong lĩnh vực giao thông, đặc biệt trong ngành hàng không.

Vật liệu PC trên cơ sở nhựa polyeste và nhựa epoxy gia cường bằng mat tre có xử lý bề mặt phân chia pha, có tính chất cơ học cao hơn khi không có xử lý bề mặt [30].

Bảng 1.8. Tính chất cơ học của compozit tre [30]

TT	*Loại compozit*	*Tỷ trọng (g/cm^3)*	*Độ bền kéo (MPa)*	*Môđun uốn (GPa)*	*Độ bền uốn (MPa)*
1	Polyeste/tre	0,934	101,28	8,32	109,1
2	Polyeste/tre có xử lý bề mặt	1,002	113,8	10,2	134,2
3	Epoxy/tre	0,936	112,9	8,2	119,9
4	Epoxy/tre có xử lý bề mặt	1,030	145,1	9,7	161,5

Ngày nay, vật liệu PC trên cơ sở nhựa nhiệt dẻo gia cường bằng sợi thực vật được các nhà khoa học quan tâm nhiều hơn vì các ưu điểm của chúng. Các loại nhựa nhiệt dẻo đã được sử dụng làm nhựa nền cho vật liệu PC đó là: polypropylen (PP), polyetylen (PE), polystyrene (PS) ….

Vật liệu PC-sợi thực vật đã được nghiên cứu tại Việt Nam

Từ những năm 60 của thế kỷ 20, cót ép đã được sử dụng rộng rãi ở nước ta như là loại vật liệu compozit đầu tiên. Nền polyme sử dụng trong cót ép đó là nhựa phenol-fomandehyt tan trong nước. Độ bền của cót ép có được là nhờ sự đan xen của các nan và sự kết dính của nhựa nền.

Ngoài ra, các sản phẩm gỗ ván ép nhân tạo được sản xuất trên cơ sở sự kết dính giữa nền polyme và chất gia cường cũng được biết đến. Trong vật liệu này, chất kết dính thường dùng là keo phenol-fomandehyt (PF) và keo ure-fomandehyt (UF). Gỗ ván ép được sản xuất từ gỗ, tre, nứa sử dụng chất kết dính là keo PF cho độ bền cơ học cao và được ứng dụng phổ biến trong mọi lĩnh vực của cuộc sống trong và ngoài nước.

Hiện nay, trước sự phát triển mạnh mẽ của vật liệu polyme compozit gia cường bằng sợi tổng hợp, đã đặt ra những thách thức lớn cho con người đó là lượng chất thải khó phân hủy, gây ô nhiễm môi trường. Chính vì vậy, xu hướng sử dụng sợi thực vật thay thế một phần hoặc toàn bộ cho sợi tổng hợp là tất yếu. Cùng nằm trong xu thế đó, các nhà vật liệu học Việt Nam đã tiến hành hàng loạt các nghiên cứu về vật liệu PC – sợi thực vật.

Từ những năm đầu của thế kỷ 21, Trung tâm nghiên cứu vật liệu polyme – Trường ĐHBK Hà Nội đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu PC – sợi thực vật trên cơ sở nhựa nền là nhựa nhiệt rắn và nhiệt dẻo và được ứng dụng trong một số lĩnh vực ở nước ta [11,20,31].

Việc sử dụng sợi thực vật để gia cường cho vật liệu compozit đang là hướng nghiên cứu rất được các nhà khoa học trong nước quan tâm. Nhiều công trình nghiên cứu đã chứng tỏ rằng: vật liệu compozit gia cường bằng sợi thực vật cho độ bền tương đối cao, và sợi thực vật có thể lai tạo với các loại

sợi tổng hợp khác như sợi thuỷ tinh làm nâng cao tính chất của vật liệu lên nhiều lần [20,31].

Vật liệu PC sợi thực vật trên cơ sở nhựa PP trên thế giới

Vì các lý do kinh tế và môi trường, sợi thực vật được sử dụng để gia cường cho chất dẻo. So với sợi thuỷ tinh, sợi thực vật có ưu điểm như giá thành thấp, khả năng tái sử dụng tốt hơn, không độc, hợp vệ sinh và khi cháy không có CO_2 [16,32].

Trước khi đưa vào chế tạo compozit, sợi thực vật được tách và xử lý hoá học sau đó được tạo mat hoặc đan, dệt thành vải.

Vật liệu PC trên cơ sở nhựa nhiệt dẻo có một ưu điểm hơn vật liệu PC trên cơ sở nhựa nhiệt rắn đó là vật liệu này có thể tái tạo được. Polypropylen là một trong những loại nhựa nhiệt dẻo được dùng làm nhựa nền cho vật liệu PC.

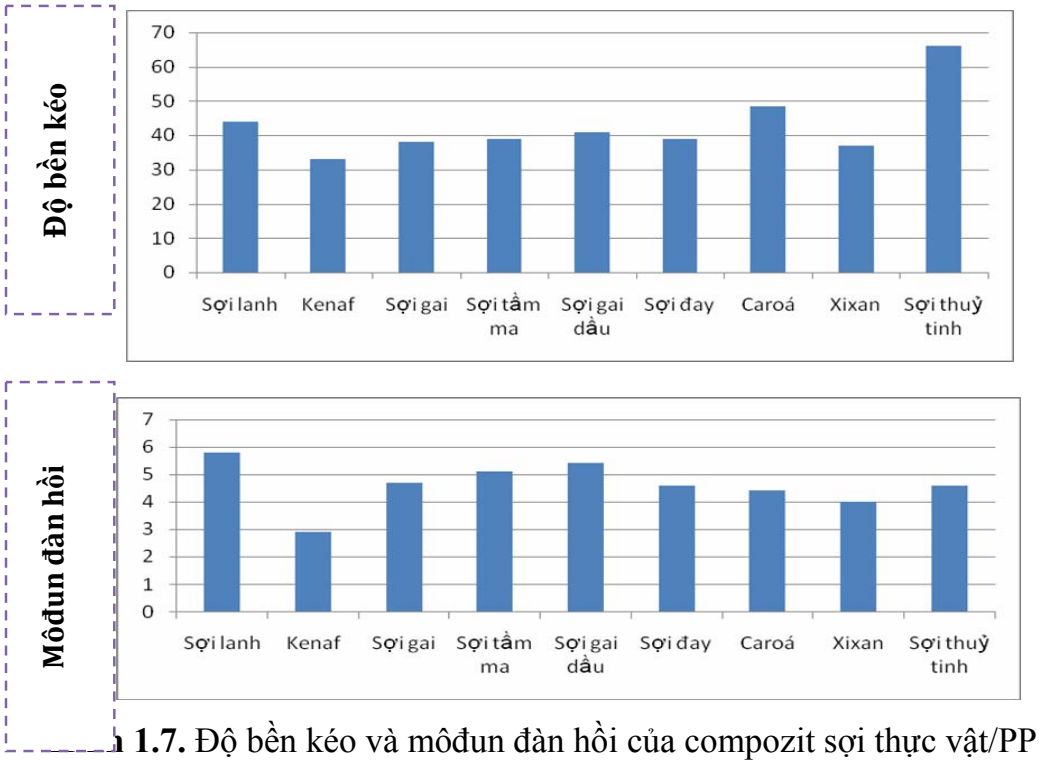
Tuỳ mục đích sử dụng của sản phẩm cuối cùng, nhựa PP có thể được sử dụng ở dạng sợi hoặc màng mỏng. Đối với những sản phẩm không có yêu cầu đặc biệt, người ta thường sử dụng nhựa PP ở dạng sợi.

Các phương pháp gia công compozit sợi thực vật/PP:

- Tẩm phủ và ép đùn dùng sản xuất các tấm prepreg (như băng, tấm và các loại profile).
- Ép khuôn dùng sản xuất cửa, vỏ bọc cột, ghế, vách thùng hàng, thuyền…
- Ép phun dùng cho các ứng dụng chắn bùn, vỏ bọc ôtô, các chi tiết đặc..

Vật liệu PC trên cơ sở nhựa PP gia cường bằng sợi thực vật như sợi đay, sợi dừa, sợi tre, sợi lanh… được ứng dụng nhiều trong công nghiệp ô tô và trong lĩnh vực xây dựng.

Sau đây là một số tính chất cơ học của compozit gia cường bằng sợi thực vật trên cơ sở nhựa PP với hàm lượng sợi 30% (theo khối lượng) [33]:



Hình 1.7. Độ bền kéo và môđun đàn hồi của compozit sợi thực vật/PP [33]

Theo kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học, vật liệu compozit gia cường bằng sợi thực vật trên cơ sở nhựa polypropylen có độ bền kéo thấp hơn (bằng khoảng 60%) độ bền kéo của vật liệu sợi thuỷ tinh/PP. Nhưng môđun Young cao hơn compozit sợi thuỷ tinh/PP.

Để cải thiện độ bền kéo và độ bền uốn của vật liệu compozit trên cơ sở nhựa PP - sợi thực vật, người ta thường dùng chất trợ tương hợp. Tuy nhiên, tính chất kéo và uốn còn phụ thuộc vào hàm lượng ẩm trong vật liệu.

Compozit trên cơ sở nhựa PP gia cường bằng sợi thực vật hấp thụ ẩm từ môi trường không khí. Sự hấp thụ ẩm này không dẫn đến sự thay đổi về chiều rộng hay chiều dài, nhưng có sự thay đổi về độ dày (khoảng 1% khi hấp thụ nước).

Sau khi sử dụng, compozit trên cơ sở nhựa PP gia cường bằng sợi thực vật có thể tái sử dụng mà tính chất cơ học không bị giảm nhiều.

Các sản phẩm hỏng được cắt thành các phần nhỏ bằng máy nghiền, sau đó cho vào phễu nạp liệu của máy đùn hai trục vít tạo hạt. Các hạt tái sinh này với hàm lượng sợi và hàm lượng nhựa khác nhau có thể được tiếp tục sản xuất bằng cách trộn hợp với nhựa nguyên chất ban đầu. Nếu không sử dụng chất trợ tương hợp thì hàm lượng hạt tạo lại có thể sử dụng khoảng 70%. Nếu thêm chất trợ tương hợp thì hàm lượng hạt tạo này có thể tăng lên 80%. Hạt nhựa tái sinh này có thể dùng làm nguyên liệu sản xuất khi sử dụng công nghệ ép phun hoặc ép đùn.

Chương 2. **KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

2.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH VÀ XỬ LÝ SỢI

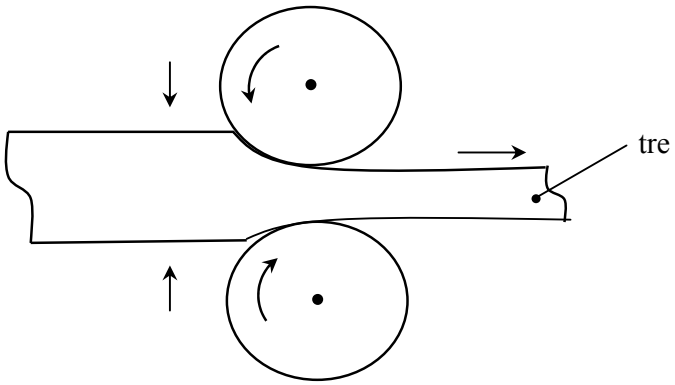
Việc tách sợi ra khỏi thân tre là một công đoạn quan trọng trong quá trình chế tạo các loại sợi tre. Tùy thuộc vào phương pháp tách sợi, chất lượng các loại sợi thành phẩm có thể rất khác nhau. Vì vậy đã tiến hành khảo sát một số phương pháp tách sợi tre phổ biến hiện nay.

2.1.1. Phương pháp tách cơ học

Phương pháp tách cơ học là phương pháp áp dụng các tác động cơ học thuần túy để phân tách các sợi xenlulo ra khỏi nhau mà không làm thay đổi thành phần hóa học của sợi. Theo cách truyền thống sợi tre được cào tách khỏi thân tre bằng các bàn chải sắt dọc thân cây. Tuy nhiên phương pháp này cho năng suất rất thấp và sợi không đồng đều. Vì vậy trong đề tài này chỉ khảo sát hai phương pháp có khả năng áp dụng công nghiệp là phương pháp ép thủy lực và phương pháp cán dập bằng máy cán.

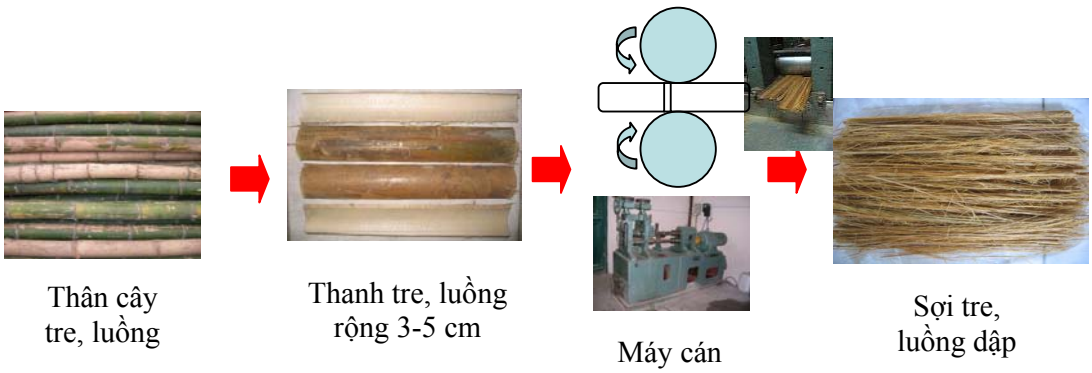
Phương pháp cán dập

Nguyên tắc của phương pháp cán dập là dùng lực trượt để phá vỡ liên kết dọc theo các sợi tre. Cây tre được chẻ thành thanh và đưa vào giữa hai trục cán chuyển động ngược chiều và chịu đồng thời hai lực: lực nén (do khe hở giữa hai trục nhỏ hơn chiều dày thanh tre) và lực trượt do tỷ tốc giữa hai trục (Hình 2.1).



Hình 2.1. Sơ đồ trục cán tre

Tương quan giữa hai lực này có thể ảnh hưởng đến chất lượng sợi tre sau khi ra khỏi máy cán. Vì vậy tùy thuộc vào mục đích chế tạo sợi cuối cùng có thể chọn chế độ cán dập khác nhau:



Hình 2.2. Sơ đồ tách sợi bằng phương pháp cán dập

Trong phạm vi đề tài này, đã sử dụng máy cán có đường kính của cả hai trục cán là 70 mm, trong đó có một trục quay với tốc độ không đổi là 60 vòng/phút, trục kia cố định, nhờ đó tạo nên lực trượt dọc theo thân tre khi đưa vào. Khoảng cách giữa hai trục có thể thay đổi từ từ, từ 1,5 cm đến 0,1 mm. Như vậy, tương quan giữa lực nén và lực trượt có thể thay đổi bằng cách thay đổi khoảng cách giữa hai trục.

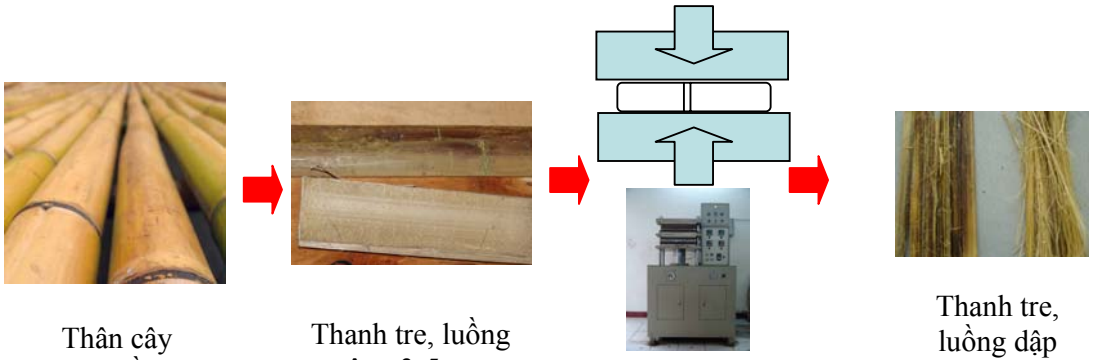
a) Thay đổi đột ngột

Theo phương pháp này, khe hở giữa hai trục được đặt cố định và khá nhỏ so với bề dày thanh tre. (Thông thường chỉ bằng 1/4 - 1/5 chiều dày thanh tre). Do đó thanh tre chịu lực nén ép rất lớn ngay khi được đưa vào máy cán, làm thanh tre bị dập và phân tán thành các sợi nhỏ rất nhanh. Đồng thời lực kéo rất lớn (do tỷ tốc 60/0 của hai trục cán) làm các thanh tre bị giật mạnh và làm đứt các sợi nhỏ một cách dễ dàng. Vì vậy khi ra khỏi trục cán, các sợi tre thường bị đứt vụn và khá tơi. Độ dài của sợi đơn thường không vượt quá 1-2 cm. Bằng phương pháp này, sợi tre sau khi cán dập chỉ thích hợp cho việc chế tạo sợi ngắn chứ không dùng để chế tạo sợi liên tục được.

b) Thay đổi từ từ.

Để tránh việc thanh tre bị dập và đứt đồng thời như phương pháp trên, có thể giảm từ từ khe trục cán tương ứng chiều dày thanh tre: thanh tre được đưa qua trục cán vài lần, mỗi lần với khe trục bằng 0,7-0,8 chiều dày thanh tre. Mỗi lần qua trục, thanh tre lại dập thêm một phần và không bị đứt do lực nén và lực kéo đều không quá lớn. Nhờ vậy, sau một số lần cán nhất định có thể thu được sợi khá nhỏ (khoảng vài chục đến vài trăm micron) và độ dài gần bằng độ dài thanh tre ban đầu. Bằng phương pháp này sợi tre sau khi cán có thể dùng để chế tạo sợi liên tục, làm mat tre. Nhược điểm của phương pháp này là năng suất thấp do phải cho qua trục nhiều lần. Cũng vì vậy mà chi phí để cán dập sợi tre cao hơn so với cán đột ngột.

Phương pháp ép thủy lực



Hình 2.3. Sơ đồ tách sợi bằng phương pháp ép thủy lực

Theo phương pháp này, tre được chẻ thành thanh nhỏ và đặt vào giữa hai bàn ép phẳng của máy ép thủy lực. Sau đó ép chặt các thanh tre bằng một áp lực lớn không đổi. Dưới tác dụng của áp lực, các thanh tre bị dập ra thành sợi nhỏ. Thời gian ép và chiều dày ban đầu của thanh tre là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng sợi thu được. Dựa vào một số tài liệu tham khảo, đồng thời qua thử nghiệm sơ bộ, chúng tôi đã chọn được các thông số sau của quá trình ép thủy lực để tách sợi tre: lực ép cố định 10 tấn, thời gian ép 10 giây, độ dày mẫu tre là 1,5-2cm.

Tuy nhiên, sau khi bị cán dập, các sợi tre vẫn chưa tách được ra khỏi nhau. Để thu được sợi tre còn phải làm một công đoạn nữa là cào tách bằng tay (sử dụng bàn chải sắt). Đây cũng chính là nhược điểm của phương pháp này.

Trong bảng dưới đây là một số đặc trưng của sợi tre tách bằng hai phương pháp kể trên.

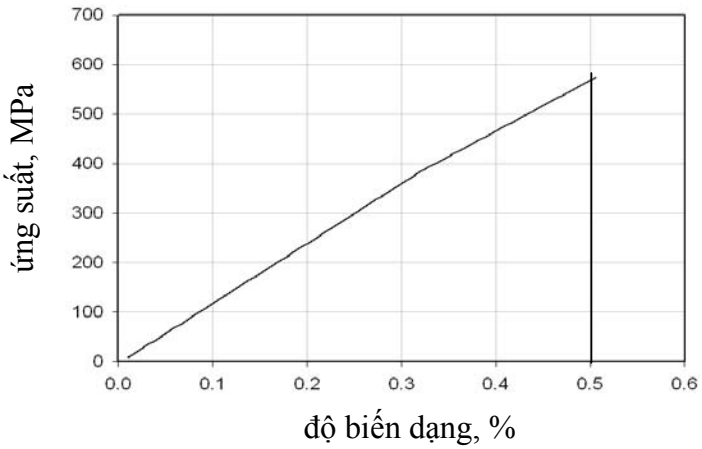
Bảng 2.1. So sánh tính chất của sợi được tách cơ học theo hai phương pháp (cán dập và ép thủy lực).

TT	Tính chất	Đơn vị đo	Sợi tách bằng cán dập	Sợi tách bằng ép thủy lực
1.	Đường kính sợi trung bình	μm	45	40
2.	Tỷ lệ chiều dài/đường kính trung bình	-	62	72
3.	Tính chất kéo trung bình			
	Độ bền	MPa	377	328
	Modun Young	GPa	11,1	8,89

Với cả 2 phương pháp, sau khi cán dập hoặc ép đều phải qua công đoạn cào tách (bằng máy hoặc tay).

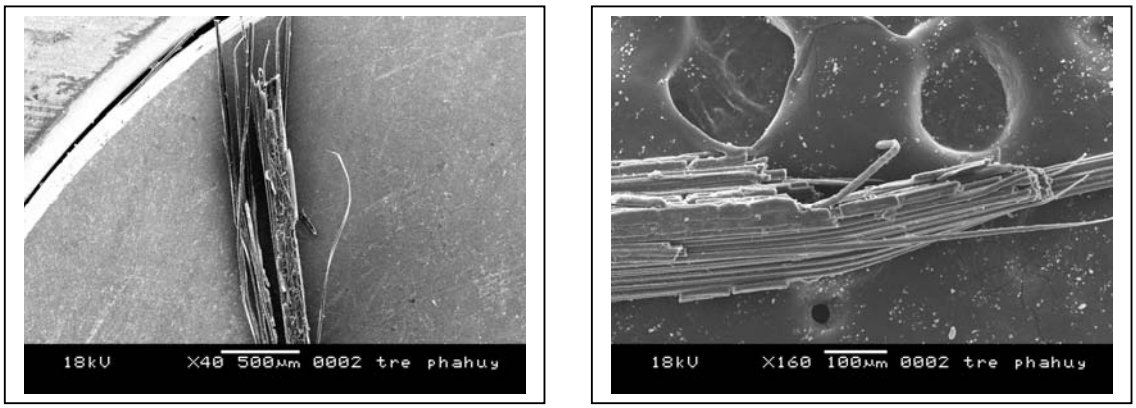
Đặc trưng phá huỷ của sợi luồng dưới tác dụng của lực kéo

Khi chịu tác dụng của lực kéo thì sợi luồng sẽ bị phá hủy như sau:



Hình 2.4. Đường cong biểu diễn mối quan hệ ứng suất - biến dạng của sợi luồng dưới tác dụng của lực kéo

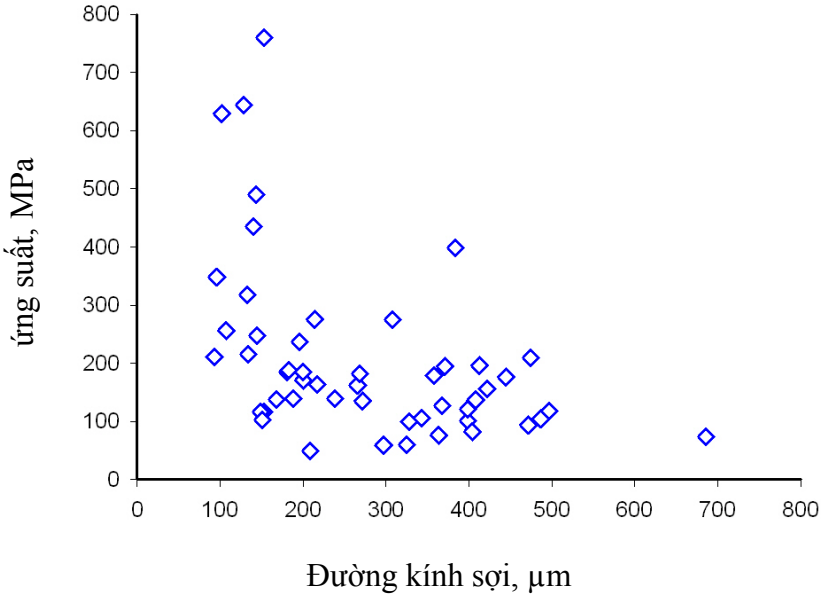
Đồ thị hình 2.4 chỉ ra rằng khi ứng suất kéo tăng dần thì độ biến dạng của sợi luồng tăng dần. Khi ứng suất kéo đủ lớn thì sợi luồng bị đứt đột ngột, như vậy biến dạng của sợi luồng dưới tác dụng của lực kéo là biến dạng giòn.



Hình 2.5. Ảnh SEM bề mặt phá huỷ sợi luồng

Sự phân tán độ bền kéo của sợi luồng theo đường kính sợi luồng

Độ bền kéo đứt của sợi luồng phân tán theo đường kính của sợi luồng như sau**:**



Hình 2.6. Phân bố độ bền kéo của sợi luồng theo đường kính sợi

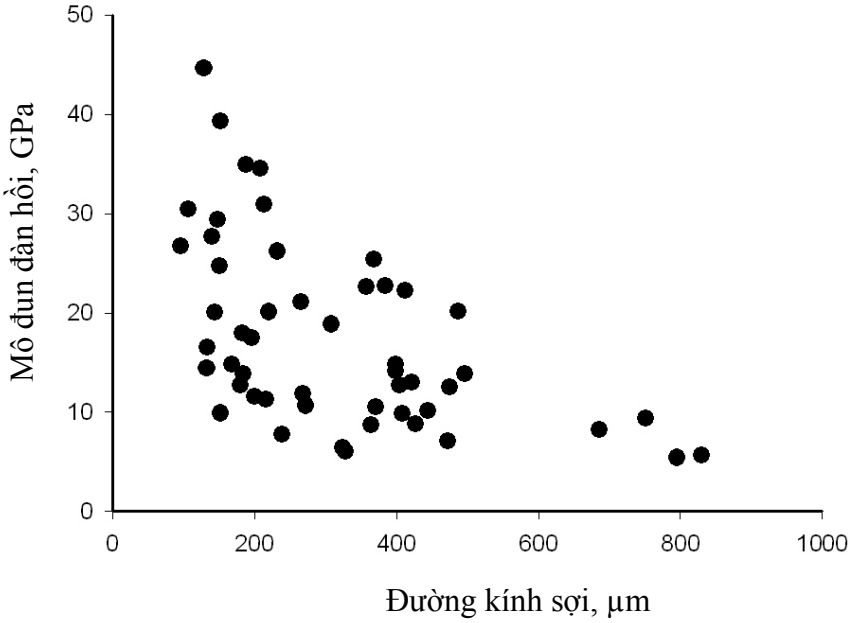
Hình 2.6 chỉ ra rằng độ bền kéo đứt phân tán rất rộng theo đường kính sợi, đường kính của sợi càng lớn thì độ bền kéo đứt đứt của sợi càng nhỏ và ngược lại đường kính của sợi càng nhỏ thì độ bền kéo đứt của sợi càng lớn.

Sợi có đường kính lớn thì số lượng khuyết tật trên bề mặt sợi nhiều, do đó độ bền kéo đứt của sợi nhỏ. Sợi có đường kính nhỏ thì số lượng khuyết tật trên bề mặt sợi giảm, do đó độ bền kéo đứt của sợi lớn.

**** Sự thay đổi Modun đàn hồi của sợi luồng theo đường kính của sợi luồng***

Modun đàn hồi là đại lượng đặc trưng cho độ cứng của sợi luồng, modun đàn hồi càng lớn thì độ cứng của sợi càng lớn. Kết quả nghiên cứu chỉ ra sự thay đổi của modun đàn hồi theo đường kính sợi được biểu diễn trong hình 1.7.

Cũng như độ bền kéo của sợi luồng, modun đàn hồi của sợi luồng phân tán rất rộng theo đường kính của sợi luồng. Khi đường kính của sợi luồng càng lớn thì modun đàn hồi của sợi luồng càng nhỏ, khi đường kính của sợi luồng càng nhỏ thì modun đàn hồi của sợi luồng càng lớn. Sợi luồng có đường kính lớn thì số lượng khuyết tật trên bề mặt sợi nhiều, làm giảm độ cứng của sợi. Sợi có đường kính nhỏ thì số lượng khuyết tật trên bề mặt sợi giảm, do đó độ cứng của sợi lớn.



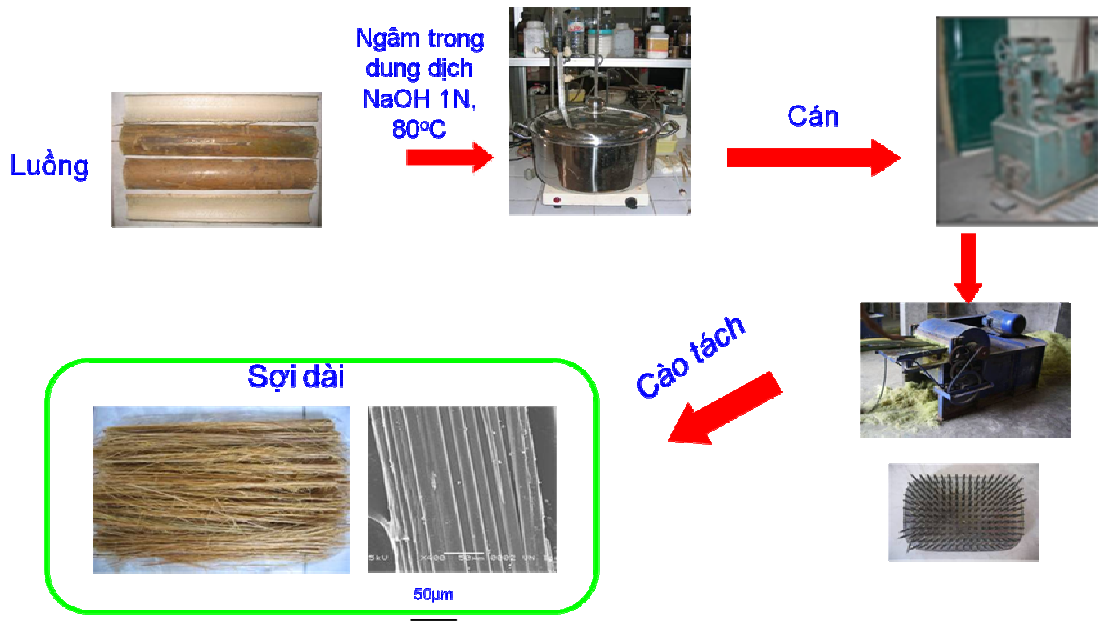
Hình 2.7. Phân bố độ mođun kéo của sợi luồng theo đường kính sợi

2.1.2. Phương pháp tách cơ học kết hợp xử lý hóa học.

Như đã trình bày ở trên, sự phá hủy của sợi luồng khi chịu tác động cơ học là phá hủy giòn. Vì vậy, việc tách sợi luồng thuần túy bằng phương pháp cơ học sẽ làm sợi bị đứt gãy nhiều, ảnh hưởng đến độ bền của bản thân sợi. Ngoài ra, trong thành phần của sợi có nhiều chất như lignin, hemixellulose có ảnh hưởng không tốt đến độ bám dính của sợi đối với một số nhựa tổng hợp. Vì vậy, việc kết hợp xử lý hóa học với quá trình tách cơ học có hai mục đích:

- Loại bỏ bớt một số tạp chất (lignin, hemixenllulose) trong sợi.
- Làm mềm sợi để giảm bớt sự đứt gãy sợi.

Trên cơ sở các khảo sát sơ bộ, quá trình tách cơ học kết hợp xử lý hóa học được lựa chọn theo sơ đồ sau:



Cây luồng được cắt thành từng gióng, bỏ mắt và chẻ thành tấm có bề rộng 3-5 cm, loại bỏ phần lõi trong và cật. Sau đó các tấm luồng được xử lý kiềm nguội hoặc nóng . Sau khi xử lý kiềm, các tấm luồng được rửa sạch đến

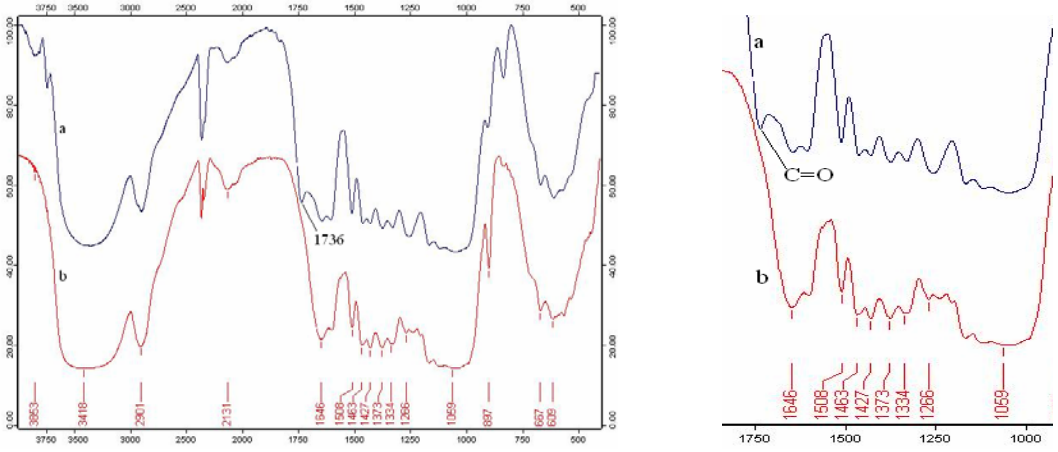
phản ứng trung tính và đưa đi tách sợi theo một trong những phương pháp cơ học như đã trình bày ở trên. Trong đề tài này, chúng tôi đã dùng phương pháp cán luồng qua khe trục không có tỷ tốc, sau đó cào tách bằng tay (bàn chải sắt) hoặc bằng máy cào

Việc xử lý hóa học thanh luồng trước khi cào tách cơ học đã làm thay đổi đáng kể các tính chất bề mặt, độ bền, cấu trúc và một số đặc trưng khác của sợi luồng. Dưới đây trình bày các kết quả nghiên cứu về những thay đổi đó.

Phổ IR của bề mặt sợi luồng

Xử lý kiềm đã loại bỏ được phần lớn hemixenlulo, lignin 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.

Sự thay đổi thành phần hoá học bề mặt sợi được thể hiện thông qua phân tích phổ hồng ngoại. Kết quả phân tích trình bày trên hình 2.8.



Hình 2.8. Phổ hồng ngoại của sợi luồng trước và sau xử lý kiềm
(a) Sợi chưa xử lý; (b) sợi xử lý kiềm.

Các đỉnh hấp thụ đặc trưng quan sát thấy từ phổ hồng ngoại của sợi luồng được thể hiện trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Pic hấp thụ của sợi luồng trước và sau xử lý kiềm

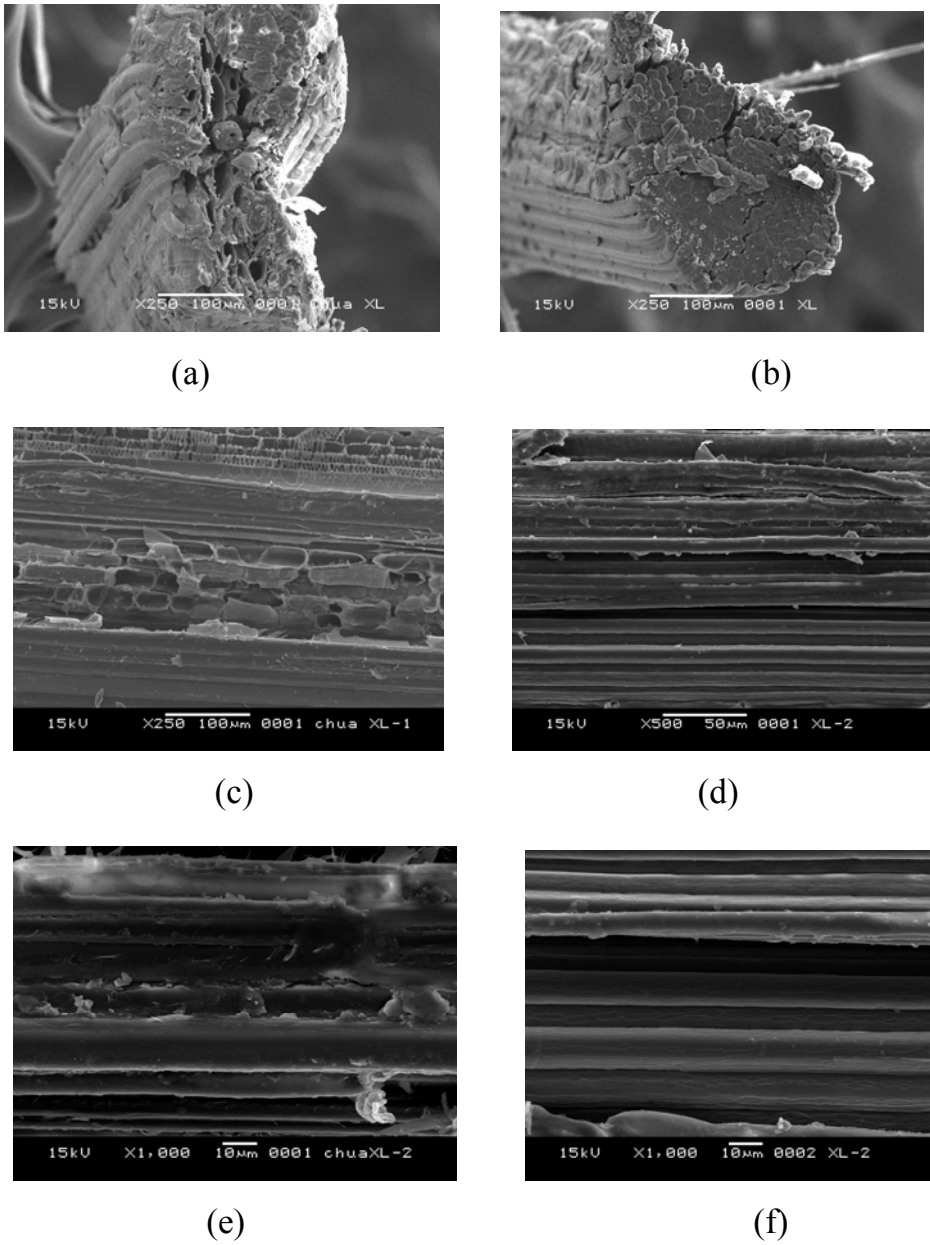
Loại liên kết	Sợi không xử lý	Sợi xử lý kiềm
O-H (ν_{OH} cm^{-1})	3460	3418

Từ hình 2.8 và bảng 2.2 nhận thấy tồn tại đỉnh hấp thụ 1736 cm^{-1} rõ nét trên phổ hồng ngoại của sợi luồng chưa xử lý, đỉnh hấp thụ này đặc trưng cho liên kết C=O tồn tại trong hemixenlulo và lignin nhưng nó đã không xuất hiện trong phổ hấp thụ của sợi sau khi đã xử lý kiềm. Không những thế, xử lý kiềm còn làm hẹp pic hấp thụ của liên kết O-H từ 3460 xuống còn 3418 cm^{-1}. Điều này có thể giải thích bằng sự tăng liên kết hydro giữa các phân tử sau khi đã xử lý kiềm.

Ảnh SEM bề mặt sợi luồng

Sự thay đổi cấu trúc bề mặt sợi được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét với các độ phóng đại khác nhau, thể hiện trên hình 2.9. Trong đó (a) - mặt cắt ngang sợi chưa xử lý; (b) - mặt cắt ngang sợi đã xử lý kiềm; (c,e) - bề mặt bó sợi luồng chưa xử lý; (d,f) - bề mặt bó sợi luồng xử lý kiềm với độ phóng đại khác nhau.

Quan sát bề mặt và thiết diện ngang sợi ở hình 2.9 nhận thấy rằng sợi không phải là thực thể nhỏ nhất. Nó là bó sợi gồm nhiều sợi nhỏ liên kết với nhau và được phủ bằng lignin. Các sợi nhỏ này là các sợi cơ bản có định hướng cao cấu thành từ xenlulo, là một polyme tinh thể mạch thẳng tạo thành từ các mắt xích cơ bản là D-anhydroglucopyrano. Liên kết hydro giữa các mạch phân tử xenlulo tạo nên cấu trúc tinh thể bền vững. Quá trình xử lý kiềm được lý giải là làm tách bỏ phần lớn lượng lignin và vì thế mà bề mặt trở nên nhẵn hơn và thiết diện ngang trở nên sít chặt hơn (đường kính sợi giảm). Cấu trúc ban đầu của sợi tương tự như hình dạng của bó que, tương tự như cấu trúc của compozit gia cường bằng sợi. Sự thay đổi cấu trúc khi xử lý kiềm trong cấu trúc bó này là các vi sợi liên kết với nhau bằng lượng lignin nhỏ hơn.



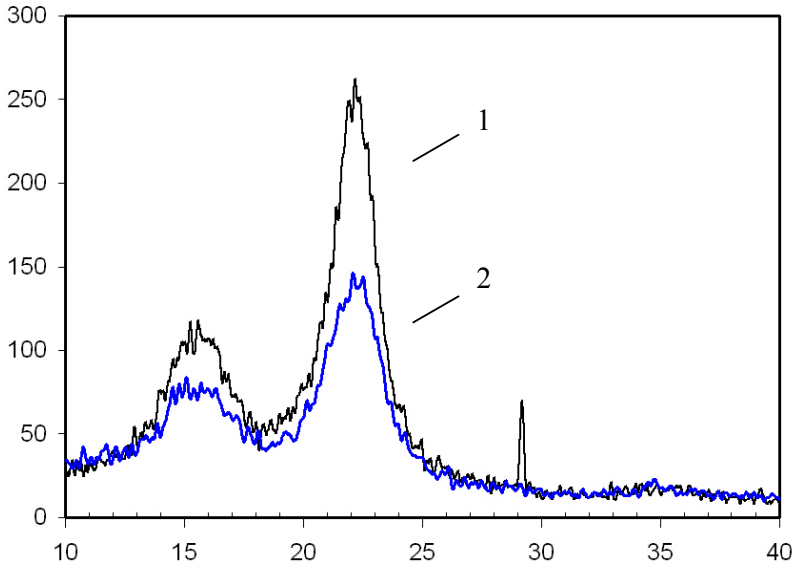
Hình 2.9. Ảnh SEM mặt cắt ngang, bề mặt sợi luồng xử lý kiềm và không xử lý

Phổ XRD của sợi luồng

Sợi luồng đơn được tạo thành từ rất nhiều lớp phân tử xenlulo. Mỗi lớp phân tử xenlulo có cấu trúc bán tính thể; trong vùng kết tính các phân tử xenlulo sắp xếp dọc theo hướng sợi có định hướng cao hơn, còn vùng vô định

hình thì các phân tử sắp xếp kém định hướng hơn. Trong tự nhiên, những vùng tinh thể xenlulo được gọi là xenlulo I.

Hình 2.10 là kết quả phân tích phổ XRD của sợi luồng ban đầu và sợi luồng sau khi xử lý NaOH (0.5N trong 48 h). Kết quả cho thấy, trên phổ XRD đều xuất hiện 2 pic nhiễu xạ tại vị trí $2\theta = 15{,}5^0$ và $22{,}5^0$, đặc trưng cho tinh thể xenlulo I. Sau khi xử lý kiềm cường độ của 2 pic này giảm đáng kể chứng tỏ hàm lượng tinh thể xenlulo I đã bị giảm xuống. Điều này có nghĩa là kiềm có tác dụng làm thay đổi hướng sắp xếp của phân tử xenlulo từ có định hướng sang kém định hướng hơn. Và do đó nó cũng góp phần giải thích vì sao độ bền kéo của sợi luồng giảm xuống khi được xử lý bằng kiềm.



Hình 2.10. Phổ XRD của sợi luồng (1) ban đầu và (2) đã xử lý kiềm

Đặc trưng bề mặt của sợi luồng

Khi xử lý sợi luồng bằng kiềm sẽ xảy ra các quá trình sau:

– Lignin và hemixenlulo bị kiềm hòa tan và đẩy ra khỏi sợi, làm cho hàm lượng các chất này trong sợi giảm đi, đồng thời hàm lượng xenlulo tăng lên.

– Kiềm có thể tác dụng với một số nhóm hydroxyl trên bề mặt sợi tạo thành nhóm –O-Na theo sơ đồ sau:

$$\text{Sợi} - OH + NaOH \longrightarrow \text{sợi} - ONa + H_2O$$

Hậu quả của các quá trình trên là sự thay đổi các tính chất bề mặt sợi (năng lượng tự do bề mặt, năng lượng bám dính, góc tiếp xúc với chất lỏng v.v…). Những tính chất này có vai trò đặc biệt quan trọng khi sử dụng sợi luồng để gia cường cho các loại nhựa do chúng ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng bám dính nhựa - sợi.

Để đánh giá sự thay đổi các đặc trưng bề mặt của sợi luồng sau khi xử lý kiềm, đã xác định một số thông số sau:

+ Góc tiếp xúc của sợi luồng với một số chất lỏng θ

+ Năng lượng bề mặt, bao gồm các đặc trưng cho các tương tác như:

γ^{LW} – tương tác Lifshiz – VanderWals, xác định theo công thức:

$$\gamma_\ell(1+\cos\theta) = 2\left(\gamma_s^{LW}.\gamma_\ell^{WL}\right)^{0,5}$$

với dung môi di-iodometan

ký hiệu: s - thuộc về chất rắn; ℓ - thộc về chất lỏng

γ_ℓ - sức căng bề mặt chất lỏng

θ - góc tiếp xúc rắn - lỏng.

γ - tương tác axit bazo

+ Công kết dính W_a: $W_a = \gamma_\ell(1+\cos\theta) = \gamma_\ell + \gamma_s - \gamma_{\ell s}$

+ Năng lượng tương tác pha $\gamma_{s\ell}$ với các chất lỏng

Các dung môi được sử dụng trong nghiên cứu này là nước, glixerin (G), etylenglicol (EG) và diiodometan. Một số đặc trưng bề mặt của các dung môi này được trình bày trong bảng sau:

Bảng 2.3. Các thành phần năng lượng bề mặt của một số dung môi, mJ/m^2

	γ_ℓ^T	γ_ℓ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ^d	γ^p
Glyxerin	63,4	37,4	26	9,08	18,6	37,4	26
EG	48	29	19	1,92	47,4	29	19
Nước	72,8	21,8	51	65	10	21,8	51
Diiodometan	50,8	50,8	-	-	-	50,8	-

Để tính toán các giá trị sức căng bề mặt đã tiến hành đo góc tiếp xúc sợi luồng với các dung môi đã chọn trên. Kết quả trình bày trong bảng.

Bảng 2.4. Giá trị góc tiếp xúc của sợi luồng với các dung môi khác nhau

	Glyxerin			Etylen Glycol			Nước		
	θ_{ad}	θ_{rec}	θ	θ_{ad}	θ_{rec}	θ	θ_{ad}	θ_{rec}	θ
Sợi chưa xử lý	94,63	26,59	68,04	50,8	26,1	24,7	65,0	30,76	34,3
Sợi xử lý NaOH	106,64	0	106,64	60,87	0	60,87	73,3	0	73,3

Ghi chú: $\theta = \theta_{ad} - \theta_{rec}$.

θ_{ad} – góc đo khi nhúng sợi vào chất lỏng

θ_{rec} – góc đo khi rút sợi ra khỏi chất lỏng

Có thể thấy góc tiếp xúc của sợi luồng với cả 3 dung môi phân cực đều tăng lên sau khi sợi được xử lý kiềm. Điều này cho thấy năng lượng bề mặt của sợi nhỏ đi, sự thấm ướt của chúng bởi các dung môi trên do đó cũng kém hơn. Các tính toán năng lượng bề mặt đã chứng tỏ điều này (Bảng 2.5)

Bảng 2.5. Thành phần năng lượng bề mặt của sợi luồng tính trung bình theo các dung môi chuẩn (mJ/m^2)

	$\gamma_s^{L\omega}$	γ^+	γ^-	γ_s^T
Sợi chưa xử lý	33,5	7,85	0,41	37,3
NaOH	27,56	6,40	0,39	30,76

Từ các kết quả thực nghiệm đã tính được năng lượng kết dính W_a của sợi luồng với các chất lỏng (Bảng 2.6).

Bảng 2.6. Năng lượng kết dính W_a của sợi luồng với các chất lỏng (dyn/cm).

	Dung môi		
	Glyxerin	Etylen Glycol	Nước
Sợi chưa xử lý	62,29	78,34	103,53
Sợi xử lý NaOH	55,34	71,5	93,74

Số liệu trong bảng 2.6 cho thấy sau khi xử lý bằng NaOH năng lượng bám dính của sợi luồng đối với tất cả ác dung môi được xét đều giảm đi. Do các dung môi trên đều phân cực nên có thể dự đoán độ phân cực ở bề mặt sợi luồng giảm đi. Điều này sẽ làm tăng khả năng tương tác của sợi luồng với một số nhựa phân cực kém như PP, PEKN.

Ảnh hưởng của chế độ xử lý kiềm đến độ bền sợi

Như đã trình bày ở các phần trên, sợi luồng sau khi xử lý kiềm có hàm lượng phần tinh thể nhỏ đi, các chất lignin, hemixenllulo giảm xuống, bề mặt sợi nhẵn hơn. Các yếu tố trên có thể ảnh hưởng đến độ bền của sợi sau khi xử lý kiềm.

Trong bảng dưới đây trình bày sự thay đổi tính chất cơ học của sợi luồng sau khi xử lý kiềm.

Bảng 2.7. Tính chất của sợi luồng

Loại sợi	Đường kính sợi, μm	Độ bền kéo trung bình MPa	Modun đàn hồi trung bình, GPa	Độ giãn dài, %
Chưa xử lý	80-120	377	11,09	1,33
Đã xử lý NaOH	60-100	328	8,89	1,55

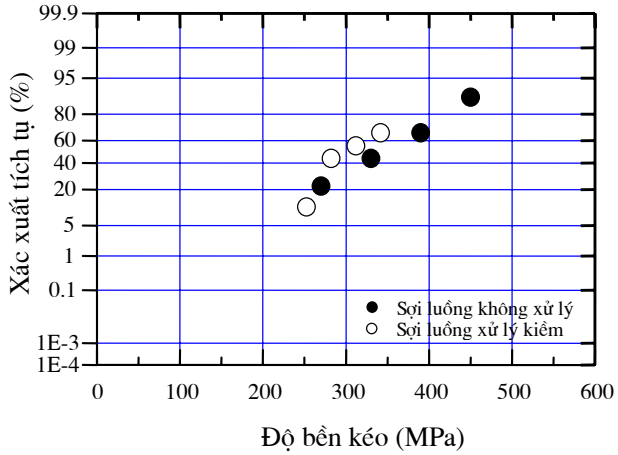
Ghi chú: - Chiều dài sợi đo là 20 mm

- Số lượng mẫu thử mỗi loại sợi: 30

Từ bảng 2.7 nhận thấy rằng sau khi xử lý kiềm đường kính của sợi luồng nhỏ đi, độ bền và modun đàn hồi giảm. Điều này có thể lý giải là do sợi bị phá hủy một phần bởi phản ứng hóa học với NaOH. Ngoài ra, xử lý kiềm đã tách phần lớn lignin, hemixellulo, chất sáp … khỏi bó sợi. Các chất này đóng vai trò chất kết dính các sợi xenllulo trong sợi luồng, do đó việc loại bỏ chúng làm giảm sự liên kết các sợi xenllulo, từ đó giảm độ bề sợi luồng. Mặc dù sau khi xử lý kiềm thì liên kết giữa các sợi xenllulo được tăng thêm nhờ xuất hiện các liên kết hydro mạnh hơn (thể hiện ở kết quả đo phổ IR) nhưng độ tăng này không bù lại được sử giảm liên kết nêu trên.

Tuy nhiên, modun đàn hồi giảm cùng với sự tăng của độ giãn dài chứng tỏ sau khi xử lý kiềm sợi trở nên mềm hơn. Có thể đây là lý do sợi đã xử lý có đường kính trung bình nhỏ hơn sợi chưa xử lý.

Một điều quan trọng nữa là sau khi xử lý kiềm phân bổ độ bền sợi đồng đều hơn so với sợi chưa xử lý (Hình 2.11)



Hình 2.11. Xác suất tích tụ độ bền sợi luồng

● – Chưa xử lý ○ – đã xử lý kiềm

Do sự phân bố của sợi luồng theo kích thước rất lớn, các giá trị độ bền của chúng cũng rất phân tán (hình 2.6). Vì vậy, để đánh giá mức độ ảnh hưởng của chế độ xử lý đến độ bền, trong đề tài này đã sử dụng hàm phân bố Weibull.

Xác suất phá hủy của vật liệu giòn khi chịu tải trọng nào đó được biểu diễn bằng hàm phân bố Weibull như sau:

$$P = 1 - \exp\left[- A\left(\frac{\delta - \delta_4}{\delta_0}\right)^m\right]$$

Trong đó, P – xác suất phá hủy là hàm số của ứng suất đặt vào σ.

σ_u - ứng suất thấp nhất mà tại đó vật liệu có thể bị phá hủy. Với vật liệu giòn có thể chọn $\sigma_u = 0$

σ_0 - độ bền đặc trưng của vật liệu

A - diện tích thiết diện; trong trường hợp coi sợi luồng có thiết diện hình tròn thì $A = \pi d^2/4$ (d - đường kính sợi).

m- modul Weibull đặc trưng cho mức độ thay đổi độ bền của vật liệu; m càng nhỏ thì mức độ thay đổi độ bền càng lớn. Nói cách khác, m càng nhỏ thì độ bền càng phân tán.

Dựa vào hàm phân bố Weibull đã xác định giá trị modul Weibull và giá trị độ bền đặc trưng của sợi σ_0 tại các nồng độ kiềm khác nhau cũng như thời gian xử lý khác nhau. Kết quả trình bày trong bảng 2.8, 2.9.

Bảng 2.8. Ảnh hưởng của nồng độ kiềm đến độ bền sợi.

Nồng độ NaOH	Modul Weibull, m	Độ bền đặc trưng σ_0, MPa	Độ bền trung bình cộng, MPa
0,5 N	1,83	353,53	311,46 (88%)
0,75 N	2,24	318,43	300,47 (94%)
1,0 N	2,25	338,39	283,65(84%)
1,5 N	2,60	322,77	287,10 (89%)

Bảng 2.9. Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến độ bền sợi (nồng độ kiềm: 0,5N)

Thời gian xử lý, giờ	Modul Weibull, m	Độ bền đặc trưng σ_0, MPa	Độ bền trung bình cộng, MPa
24	1,83	353,5	311,46 (88%)
48	2,08	30,36	272,06 (88%)
72	2,00	270,75	240,04(89%)
96	1,97	288,43	221,79 (77%)

Cần nhận xét rằng mặc dù các số liệu thực nghiệm đo được ở trên là chính xác nhưng do bề mặt sợi không hoàn toàn đồng nhất và mức độ khuyết tật cũng khác nhau nên các giá trị tính được chỉ có tính tham khảo, chưa đủ để đánh giá chính xác về mặt định lượng.

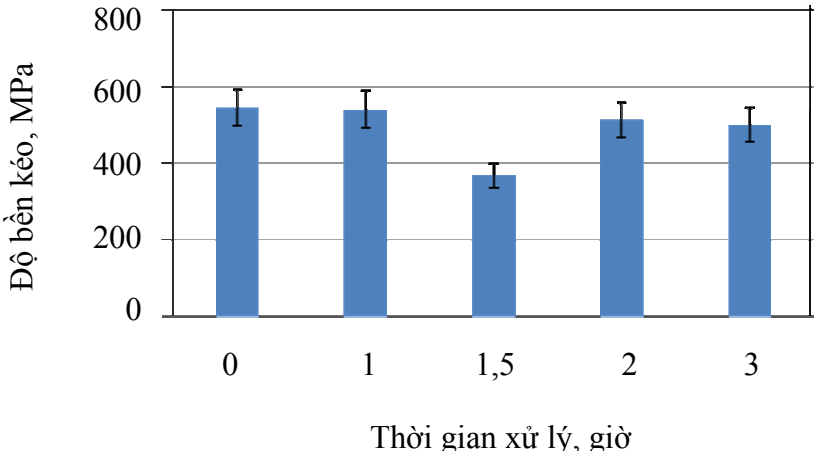
Tuy nhiên, từ các số liệu ở bảng 2.8 và 2.9 có thể rút ra một số nhận xét sau:

– Khi nồng độ kiềm tăng lên, giá trị modul Weibull cũng tăng chứng tỏ sự phân tán về độ bền cũng giảm đi. Tăng thời gian xử lý cũng có tác dụng tăng modul m, tuy nhiên mức độ tăng m không lớn như khi tăng nồng độ kiềm.

– Có vẻ như nồng độ kiềm ít ảnh hưởng đến độ bền cuả sợi hơn so với thời gian xử lý. Điều này thể hiện cả ở độ bền đặc trưng σ_0 cũng như độ bền kéo trung bình cộng của các mẫu đo. Từ đó có thể suy ra việc tăng thời gian xử lý sẽ có tác dụng thúc đẩy các quá trình biến đổi cấu trúc do xử lý kiềm hơn là tăng nồng độ.

Từ những nhận xét trên, đề tài đã chọn phương pháp xử lý kiềm với nồng độ thấp (0,1-0,5N) với thời gian xử lý dài (72-96 giờ). Đây cũng là cơ sở để xây dựng chế độ xử lý kiềm ở nhiệt độ cao: Bằng cách này sẽ tiết kiệm được thời gian.

Trong hình 2.12 là biểu đồ biểu diễn sự thay đổi độ bền kéo của sợi luồng khi thay đổi thời gian xử lý kiềm ở nhiệt độ 80^0C. Nồng độ dung dịch kiềm là 0,5N.



Hình 2.12. Ảnh hưởng của thời gian xử lý kiềm đến độ bền kéo của sợi

Từ đồ thị ta thấy thời gian xử lý trong khoảng từ 0 đến 1 giờ độ bền của bó tre khá cao và hầu như không thay đổi. Tuy nhiên khả năng tách sợi không cao. Khi thời gian xử lý kiềm là 1,5 giờ thì độ bền của sợi giảm đáng kể, điều này có thể giải thích do sự bắt đầu phá hủy của các hợp chất lignin tạo nên các khuyết tật trên bề mặt sợi luồng vốn có cấu trúc tương tự cấu trúc của vật liệu compozit đồng thời làm cho các bó sợi trở nên mềm mại.

Khi thời gian xử lý tiếp tục tăng lên so với tại thời điểm thời gian xử lý là 1,5 giờ lúc này độ bền của sợi tăng lên và các bó sợi bị tách ra do sự phá hủy của các chất lignin do vậy cho khả năng tách sợi khá tốt. Sự tăng lên về độ bền của sợi trong gia đoạn này có thể giải thích do sự phá hủy của các hợp chất lignin tạo điều kiện thuận lợi cho khả năng định hướng của các phân tử xenlulo theo chiều tác dụng lự do độ vậy độ bền của sợi tăng lên đáng kể. Trong khoảng thời gian từ 2- 3 giờ độ bền của sợi dần ổn định.

Việc lựa chọn thời gian xử lý là hết sức quan trọng. Nếu thời gian xử lý ngắn thì thu được sợi luồng cho độ bền cao, tuy nhiên nhược điểm của nó là cho khả năng tách sợi không cao. Ngược lại thời gian xử lý quá dài cho khả năng tách sợi tốt nhưng độ bền của sợi lại giảm, bên cạnh đó năng lượng tiêu tốn cho quá trình xử lý sợi lại tăng lên.

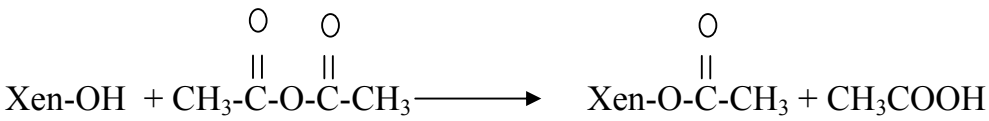
Do đó trên cơ sở các kết quả đã nghiên cứu từ trước của Trung tâm về điều kiện tách sợi kết hợp với những kết quả đã nghiên cứu ở đề tài chọn thời gian xử lý là 2 giờ ở điều kiện 80^0C.

Khảo sát quá trình axetyl hóa sợi luồng

Do có chứa các nhóm hydroxyl trong cấu trúc hóa học, sợi luồng tự nhiên có đặc tính hút ẩm mạnh và không bền khi tiếp xúc với nước. Điều này làm cho tính chất của PC gia cường sợi tự nhiên có độ ổn định kích thước kém.

Quá trình axetyl hóa sợi luồng làm giảm các nhóm –OH trong phân tử, do đó làm giảm khả năng hút nước của sợi luồng.

Phản ứng axetyl hóa diễn ra như sau:



Sản phẩm phụ của quá trình này là axit axetic, và cần được loại bỏ khỏi sợi trước khi tiến hành trộn hợp với nhựa nền. Quá trình axetyl hóa được thể hiện bằng độ tăng khối lượng của sợi (WPG).

a. Ảnh hưởng của quá trình xử lý kiềm lên độ tăng khối lượng

Quá trình axetyl hóa sợi luồng đã được xử lý kiềm và không được xử lý kiềm được tiến hành ở nhiệt độ 80^0C, thời gian 4 giờ, tỉ lệ –OH/AA là 1/3. Kết quả khảo sát được trình bày dưới đây:

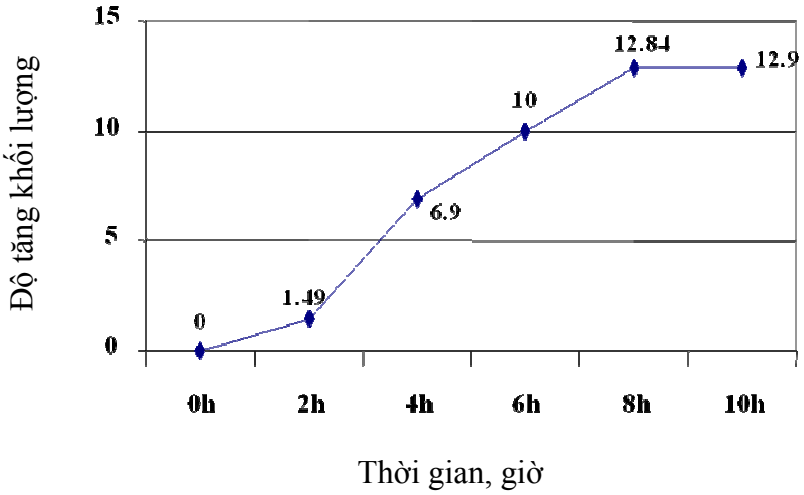
STT	Xử lý kiềm	WPG (%)
1	Có	6.9
2	Không	3.7

Kết quả trên cho chúng ta thấy rằng, quá trình axetyl hóa sợi luồng đã được kiềm hóa sẽ cho kết quả tốt hơn. Điều này có thể giải thích như sau: quá trình kiềm hóa đã loại bỏ phần lớn các hợp chất bao phủ quanh sợi như lignin, pectin, sáp. Quá trình kiềm hóa cũng đồng thời thay thế các nhóm hydroxyl –OH bằng các nhóm –ONa thuận tiện hơn cho quá trình axetyl hóa.

b. Ảnh hưởng của thời gian axetyl hóa lên độ tăng khối lượng

Ảnh hưởng của thời gian axetyl hóa lên độ tăng khối lượng được tiến hành ở nhiệt độ 80^0C, tỉ lệ –OH/AA là 1/3, thời gian khảo sát từ 2 giờ đến 10 giờ.

Kết quả khảo sát được cho ở hình 2.13 dưới đây:



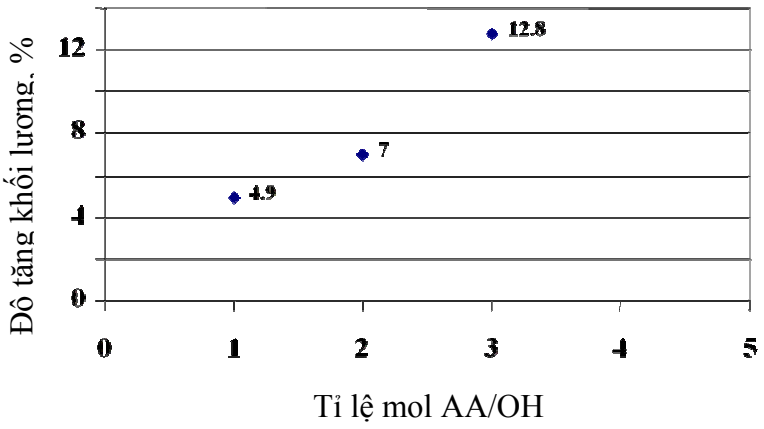
Hình 2.13. Độ tăng khối lượng theo thời gian

Qua đồ thị, ta thấy độ tăng khối lượng lớn nhất đạt được khi thời gian phản ứng là 8 giờ, và hầu như không đổi khi thời gian tăng lên.

c. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol nhóm OH với anhydrite axetic lên độ tăng khối lượng

Ảnh hưởng của tỉ lệ mol lên độ tăng khối lượng được tiến hành ở nhiệt độ 80^0C, thời gian phản ứng 8 giờ.

Kết quả được cho trong hình 2.14:

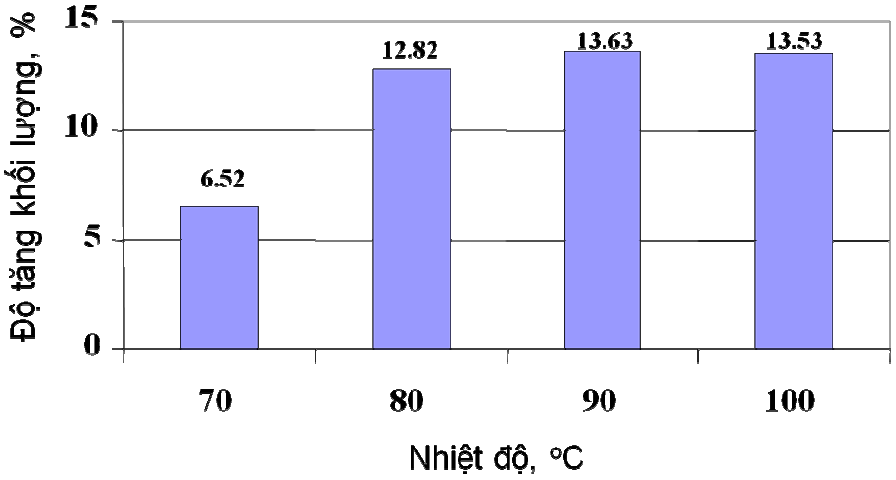


Hình 2.14. Độ tăng khối lượng theo tỉ lệ mol

Qua đồ thị ta thấy độ tăng khối lượng lớn nhất đạt được khi tỉ lệ mol –OH/AA là 1/3.

d. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lên độ tăng khối lượng

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lên độ tăng khối lượng được tiến hành trong thời gian 8 giờ, tỉ lệ mol –OH/AA là 1/3. Kết quả được cho trong đồ thị sau:



Hình 2.15. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ tăng khối lượng

Quan sát đồ thị ta thấy khi tăng nhiệt độ từ 60^0C lên 70^0C, độ tăng khối lượng của sợi luồng gần gấp đôi. Độ tăng khối lượng lớn nhất đạt được khi nhiệt độ phản ứng là 90^0C. Chúng ta chọn nhiệt độ phản ứng là 90^0C.

Tóm lại, điều kiện axetyl hóa sợi luồng thu được như sau:

- Tiền xử lí sợi luồng với dung dịch NaOH.
- Thời gian axetyl hóa là 8 giờ.
- Tỉ lệ –OH/AA là 1/3.
- Nhiệt độ axetyl hóa là 90^0C.

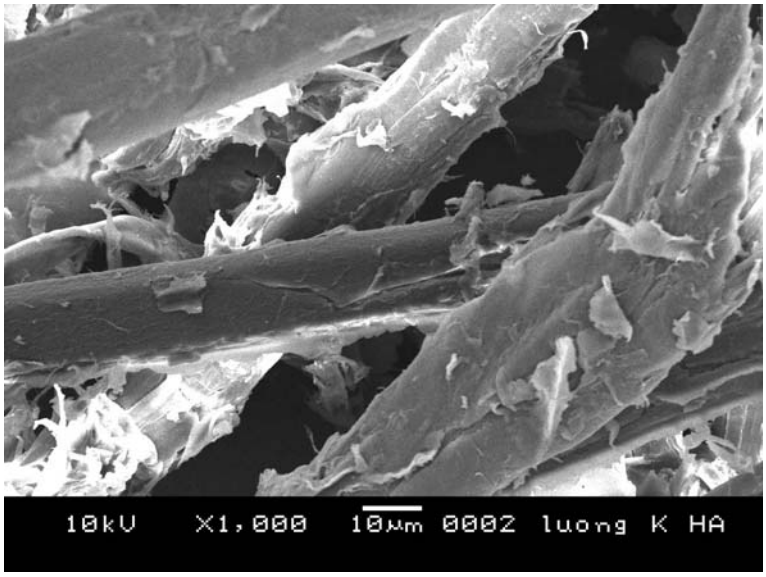
e. Khảo sát cấu trúc hình thái của vật liệu

Để nghiên cứu cấu trúc hình thái của vật liệu, khảo sát hiệu quả của quá trình xử lý sợi bằng phương pháp hoá học, người ta dùng phương pháp chụp ảnh trên kính hiển vi điện tử quét (SEM). Cấu trúc hình thái của vật liệu khi chưa xử lý được trình bày ở hình 2.16:



Hình 2.16. Sợi luồng thô (chưa xử lý hoá học).

Và dưới đây là cấu trúc hình thái của vật liệu sau khi đã xử lý hoá học (xử lý kiềm và anhydrit axetic):

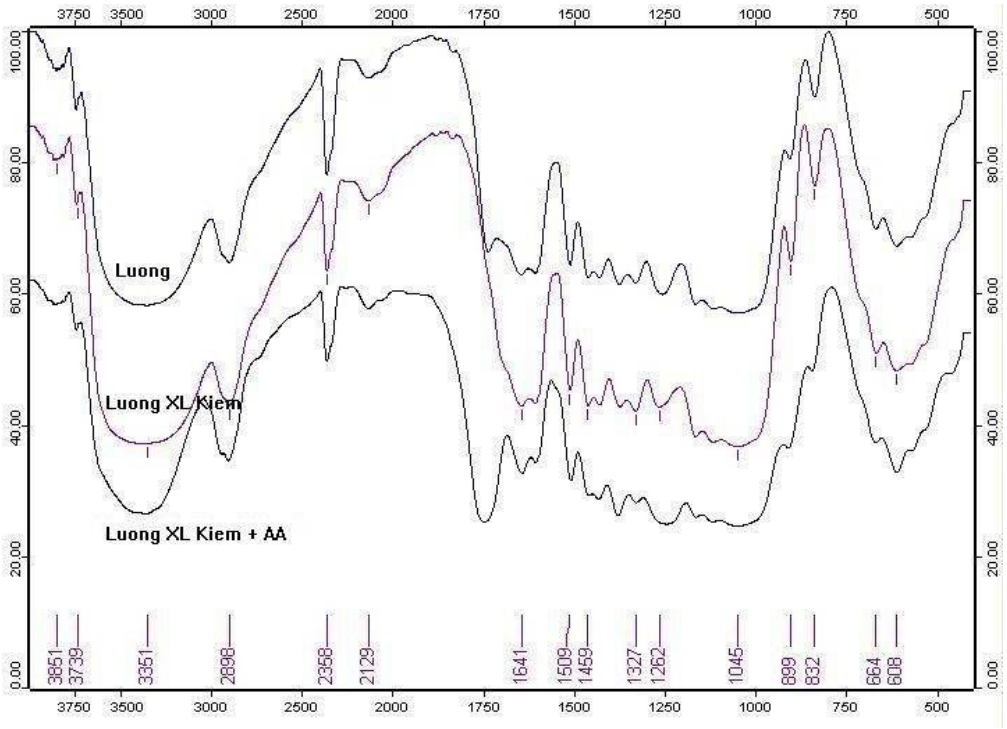


Hình 2.17. Luồng đã xử lí hoá học

Quan sát các hình trên, ta nhận thấy sau khi xử lý hoá học thi bề mặt của vật liệu trở nên thô ráp hơn. Đó là do qúa trình ngâm kiềm đã tách loại bớt các thành phần như lignin và hemixenlulo khỏi sợi, đồng thời quá trình xử lý bằng AA đã ghép các gốc axetyl lên sợi cũng làm cho sợi trở nên thô ráp hơn.

g. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR

Để khẳng định hiệu quả của quá trình xử lý hoá học sợi, tiến hành phân tích sợi trước và sau khi xử lý bằng phương pháp phổ hồng ngoại dịch chuyển Fourier (FTIR).



Từ quan sát phổ hồng ngoại của sợi luồng, chúng ta thấy quá trình xử lý sợi đã có hiệu quả. Đặc trưng của quá trình ngâm kiềm là làm giảm nhóm – OH trong sợi và của quá trình xử lý AA là gắn nhóm axetyl lên sợi.

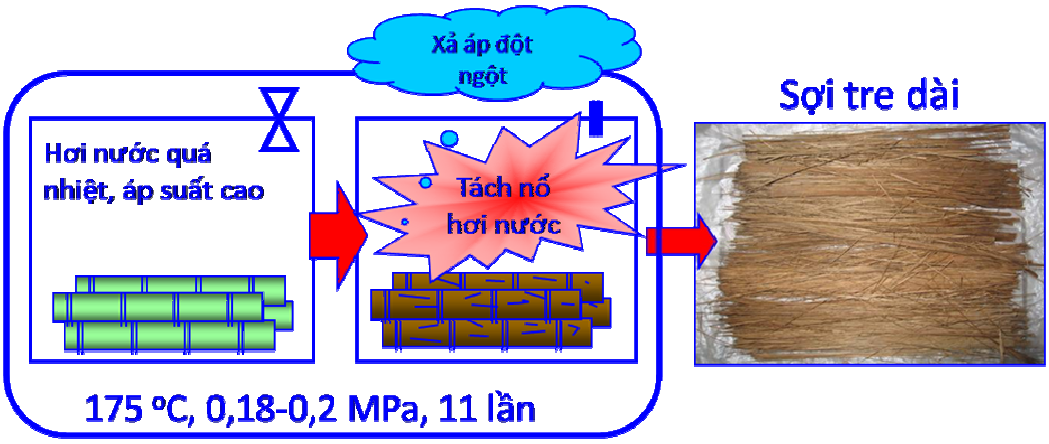
2.1.3. Phương pháp tách bằng hơi nước quá nhiệt

Việc xử lý tre - luồng bằng hơi nước quá nhiệt được các cơ sở chế biến tre áp dụng với mục đích ban đầu là tăng cường khả năng chống mối mọt cho sản phẩm. Nguyên tắc của phương pháp là dùng hơi nước quá nhiệt dưới áp suất cao (2-3 bar) tác động lên các thanh tre, luồng. Dưới nhiệt độ và áp suất, nước và một số chất tan (đường) bị đẩy ra khỏi các thớ tre. Do đó, thanh tre trở nên đặc sít và ít bị mối mọt tấn công hơn (do phần lớn đường đã bị đẩy ra).

Sau này, phương pháp xử lý bằng hơi nước quá nhiệt được phát triển để tách các sợi tre ra khỏi nhau. Khác với phương pháp xử lý thông thường nêu trên, thanh tre sau khi chịu tác động của áp suất cao một thời gian nhất định sẽ bị giảm áp đột ngột và vỡ tung ra thành các sợi nhỏ. Nguyên nhân là khi chịu

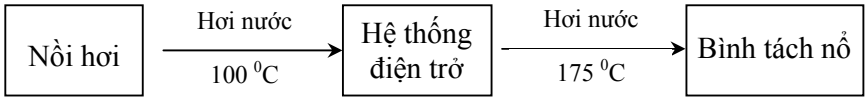
áp suất và nhiệt độ cao trong thời gian dài, phần tế bào mềm giữa các sợi xellulo bị phá hủy dần dần, dẫn đến liên kết giữa các sợi trở nên yếu đi. Khi giảm áp đột ngột, các sợi tre - luồng đang chịu áp suất sẽ bung ra và tách khỏi nhau. Kết quả là sẽ thu được các sợi tre đơn lẻ. Các chất như lignin, hemixellulo, đường v.v… bị đẩy ra dưới dạng dung dịch nước. Do áp suất giảm đột ngột với tốc độ cao, khi đó sẽ nghe thấy một tiếng nổ lớn nên phương pháp này còn được gọi là "tách nổ".

Sơ đồ tách nổ sợi luồng hơi nước quá nhiệt:



Mô tả quá trình tách nổ

Cây luồng 3 tuổi được cắt thành đoạn dài 0,7-0,8 m (phù hợp với kích thước bình tách nổ) và đặt vào bình tách nổ. Bình tách nổ là thiết bị kín chịu áp, được lắp đồng hồ đo áp suất, van an toàn, van xả áp. Hơi nước quá nhiệt được cung cấp vào bình với nhiệt độ 175^0C. Ở nhiệt này, áp suất hơi nước vào khoảng 0,8 MPa (8 kg/cm^2). Tuy nhiên, trong phạm vi đề tài, việc đưa áp suất hơi nước lên 0,8 MPa không thực hiện được do không có lò hơi tương ứng. Vì vậy đã chọn phương pháp khắc phục như sau (xem sơ đồ)



Hơi nước sôi sau khi qua điện trở nhiệt được tăng nhiệt độ lên tới 175^0C và có áp suất 0,18 – 0,2 MPa (khoảng 2kg/cm^2). Hơi nước quá nhiệt được đưa vào bình tách nổ, nơi chứa các thanh tre, và lưu giữ trong đó 60 phút. Nghĩa là các thanh tre sẽ phải chịu áp suất khoảng 0,2 MPa trong 60 phút ở nhiệt độ 175^0C. Sau thời gian này, tiến hành xả áp đột ngột bằng cách mở van xả thật nhanh, rồi lấy thanh tre ra.

Do áp suất không đủ lớn nên các sợi tre chưa tách khỏi nhau hoàn toàn. Để tách các sợi tre triệt để mà không cần sử dụng các phương pháp tách cơ học tiếp theo (cào tách, cán dập), quá trình trên cần được lặp lại một số lần. Thực nghiệm cho thấy với qui trình như trên, số chu kỳ nén - xả là 11 lần, mỗi lần 120 phút (bao gồm nạp liệu, tạo áp, giữ áp 60 phút, xả áp, tháo liệu).

Sợi tre, luồng được tách bằng phương pháp tách nổ có những ưu điểm như:

– Kích thước khá đồng đều

– Bề mặt sợi ít bị phá hủy do không có tác động của các thiết bị tách cơ học (cán dập, cào v.v…).

Tuy nhiên do áp suất không đủ lớn nên qui trình phải lặp lại nhiều lần nên lượng nhiên liệu tiêu hao lớn. Ngoài ra, do nhiệt độ hơi nước lên đến 175 ^{0}C nên màu của sợi tre bị biến đổi, trở nên tối hơn so với sợi tre ban đầu. Việc duy trì nhiệt độ bằng hệ thống điện trở cũng là nguyên nhân tiêu tốn thêm năng lượng và làm giá thành chế biến sợi tăng lên.

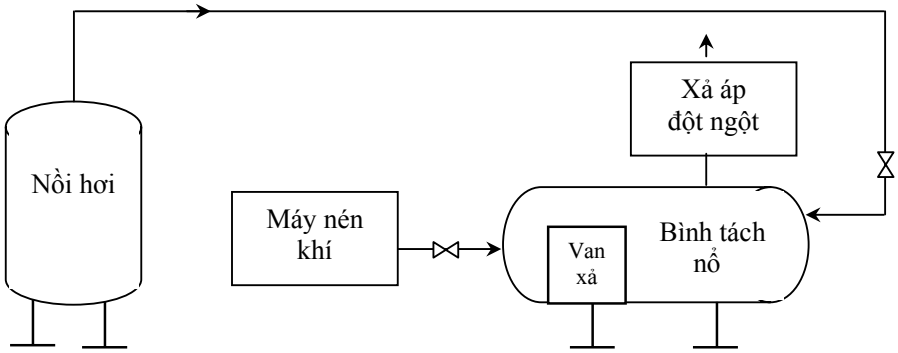
Vì lý do trên, đã tiến hành cải tiến hệ thống tách nổ theo hướng:

– Tăng áp suất trong bình tách nổ

– Giảm nhiệt độ hơi nước trong bình tách nổ.

Theo phương án này, hơi nước quá nhiệt được thay thế bằng hơi nước nóng bão hòa với nhiệt độ khoảng 130-135 ^{0}C. Với nhiệt độ này, hơi nước bão hòa không có ảnh hưởng đáng kể đối với phần xellulo trong sợi mà vẫn đủ để phân hủy các thành phần vô định hình khác. Để đảm bảo áp suất đủ lớn, trên sơ đồ công nghệ bổ sung thêm một máy nén khí đấu trực tiếp vào bình tách nổ.

Sơ đồ tách nổ bằng hơi nước bão hòa được trình bày trong hình 2.18



Hình 2.18. Sơ đồ công nghệ tách nổ sợi luồng bằng hơi nước bão hòa.

Hơi nước bão hòa (nhiệt độ khoảng 130-135 ^{0}C) được cấp từ nồi hơi sang thẳng bình tách nổ. Khi đã đủ lượng hơi, khóa van hơi lại và vận hành máy nén khí để đưa áp suất trong bình lên tới 0,6 MPa (6 kg/cm^2). Áp suất này được lưu giữ trong thời gian 60 phút để tác động lên các thanh tre, luồng trong bình rồi xả áp đột ngột. Như vậy, mặc dù nhiệt độ hơi nước bão hòa không cao (~130 ^{0}C) nhưng dưới áp suất lớn, các thanh tre, luồng bị tung ra triệt để hơn. Do đó, chỉ cần 2-3 chu kỳ tách nổ là có thể lấy được sợi ra (so với 11 chu kỳ ở áp suất 0,18-0,2 MPa).

Ưu điểm của phương pháp tách nổ bằng hơi bão hòa là:

– Bỏ qua giai đoạn cấp thêm nhiệt cho dòng hơi nước nên tiết kiệm được chi phí về năng lượng. Đồng thời sự mất nhiệt của dòng hơi cũng giảm đi đáng kể.

– Đảm bảo được áp suất cần thiết để các sợi tre có thể tách khỏi nhau với số chu kỳ tách nổ ít hơn và không cần sử dụng các phương pháp tách cơ học tiếp theo.

– Nhiệt độ xử lý thấp hơn đáng kể (130-135 ^{0}C so với 175 ^{0}C) do đó thành phần xellulo và màu sắc sợi tách được ít bị ảnh hưởng hơn.

Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm chủ yếu là hoạt động dưới áp suất cao. Vì vậy toàn bộ hệ thống, đặc biệt là bình tách nổ phải được thiết kế chế tạo theo các điều kiện nghiêm ngặt của thiết bị áp lực. Điều này sẽ làm giá thành thiết bị tăng lên. Ngoài ra cần có hệ thống tiêu âm thích hợp do khi xả áp sẽ tạo ra tiếng nổ lớn, ảnh hưởng đến môi trường xung quanh.

Sợi luồng được tách theo phương pháp tách nổ có đường kính trung bình trong khoảng 20-24 μm, chiều dài gần tương đương với khoảng cách giữa hai mắt tre. Một đặc điểm ưu việt của phương pháp này là có tỷ lệ thành phẩm/nguyên liệu khá cao, khoảng 70%. Đó là do trong quá trình tách nổ, các chất tan bị đẩy ra bằng áp suất nhanh trong khi các bó sợi xellulo gần như không bị phá hủy. Vì vậy gần như toàn bộ sợi tre được thu hồi sau khi tách nổ.

2.2. QUI TRÌNH CHẾ TẠO SỢI NGẮN

Sợi tre ngắn được coi là sợi có tỷ lệ độ dài: đường kính dưới 10. Thông thường khi tách sợi, đường kính sợi chỉ khoảng vài chục micron, do đó độ dài của sợi cũng chỉ khoảng vài trăm micron. Do kích thước nhỏ như vậy nên sợi tre ngắn còn được gọi đơn giản là bột tre. Sợi tre ngắn có thể được chế tạo theo hai phương pháp: phương pháp khô và phương pháp ướt.

2.2.1. Phương pháp khô

Bản chất của phương pháp là sợi tre được cắt nhỏ ở trạng thái khô. Như đã khảo sát ở trên, modun của sợi tre khá lớn nên sợi rất cứng và dễ bị phá

hủy giòn. Vì vậy chỉ cần đưa vào máy cắt với tốc độ đủ lớn là có thể tạo được sợi tre ngắn ở trạng thái khô.

Sơ đồ khối của qui trình chế tạo sợi tre ngắn bằng phương pháp khô như sau (Hình 2.18).



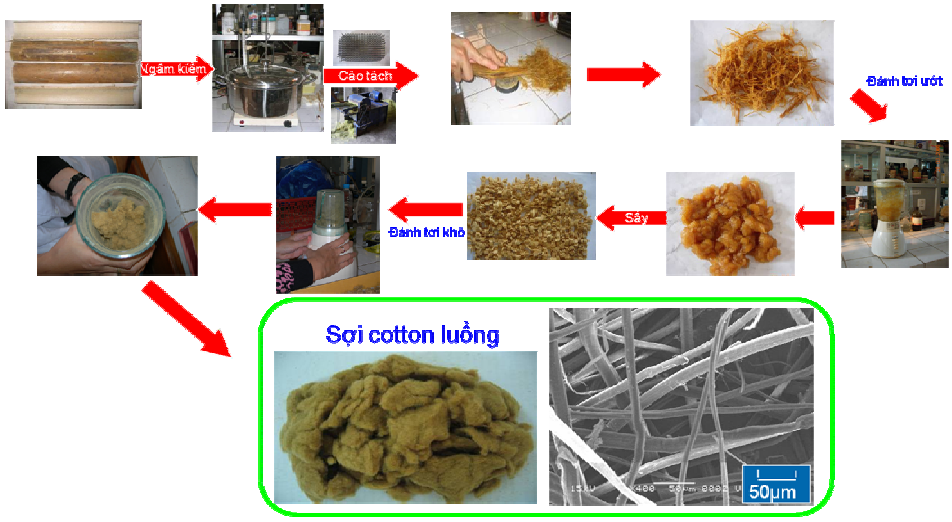
Hình 2.18. Sơ đồ chế tạo sợi ngắn theo phương pháp khô

Theo sơ đồ trên, cây tre được cắt thành khúc 30-40 cm, bỏ mắt và chẻ thành thanh có bề rộng 4-5 cm. Các thanh tre được đưa qua máy cán dập với khoảng hở giữa hai trục cán nhỏ và cố định (cán dập đột ngột). Do lực kéo và nén ép đồng thời khá lớn, thanh tre bị cán dập và đứt vụn, hầu như không còn sợi dài quá 1-2 cm. Các bó sợi vụn (có dạng như bã mía) được đưa vào máy cắt sợi RESTCH cắt nhỏ và qua rây với kích thước lỗ 0,25 mm. Phần sợi qua rây được đưa vào sử dụng, còn phần còn lại trên rây có thể đưa vào máy cắt lần sau.

Bằng phương pháp này có thể chế tạo sợi ngắn với kích thước nằm trong khoảng: đường kính 12-29 µm, chiều dài 160-170µm. Tuy nhiên do được chế tạo từ các thanh tre chưa qua xử lý nên sợi tre ngắn còn đầy đủ các thành phần hóa học của tre (xenlulo, lignin, hemixenlulo …). Để có thể sử dụng gia cường cho vật liệu polyme compozit sợi tre ngắn cần phải qua xử lý hóa học nhằm loại bỏ các tạp chất như lignin, hemixenlulo.

2.2.2. Phương pháp ướt

Khác với phương pháp khô, trong phương pháp ướt thanh tre được xử lý kiềm trước khi cán dập. Nhờ xử lý kiềm nên sợi tre được loại bỏ phần lớn các tạp chất (lignin, hemixenlulo) và trở nên dai hơn khi đi qua máy cán dập. Vì vậy để chế tạo thành sợi ngắn qui trình cắt sợi theo phương pháp ướt có phức tạp hơn (hình 2.19)



Hình 2.19. Sơ đồ chế tạo sợi tre ngắn theo phương pháp ướt.

Sau khi cán dập, sợi tre được cào tách để tạo ra các sợi đơn lẻ dài. Các sợi này sau đó được đưa vào máy cắt tốc độ cao trong môi trường nước (khoảng 4000-5000 vòng/phút) để được cắt nhỏ ra (tương tự máy xay sinh tố). Sợi tre ngắn được rửa sạch kiềm cho đến phản ứng trung tính rồi sấy khô. Sau

khi sấy khô sợi lại được đưa vào máy cắt sợi đánh tơi ở trạng thái khô để tạo sản phẩm cuối cùng.

Sợi tre tạo thành theo phương pháp ướt có dạng búi sợi lấn vào nhau khi nhìn dưới kính hiển vi. Đường kính sợi nằm trong khoảng 10-26 μm, tương đương với sợi chế tạo theo theo phương pháp khô. Tuy nhiên, độ dài của sợi lớn hơn, có thể đến xấp xỉ 1000 μm. Vì vậy trông bề ngoài sợi có dạng như búi bông, nên còn được gọi là sợi cotton (cotton like fibres). Sợi cotton like ít tạp chất hơn sợi chế tạo bằng phương pháp khô nên có thể được sử dụng ngay sau khi chế tạo.

2.2.3. Một số đặc trưng của sợi luồng ngắn.

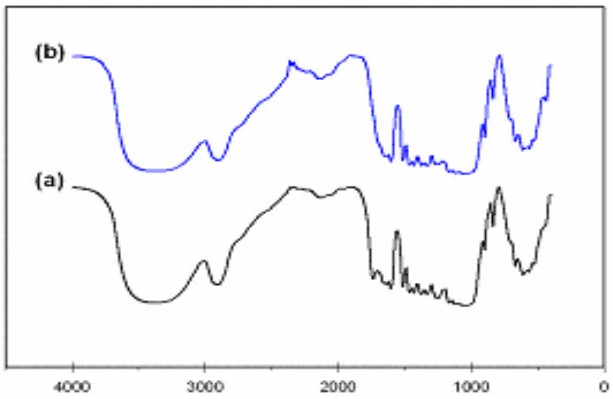
Đã tiến hành đánh giá đặc trưng của sợi luồng ngắn chế tạo theo phương pháp khô và ướt. Để dễ phân biệt, dưới đây sẽ gọi sợi chế tạo theo phương pháp khô là "sợi ngắn", còn sợi chế tạo theo phương pháp ướt là "sợi cotton".

Sợi ngắn, như đã nêu trên, không thể sử dụng trực tiếp để gia cường cho vật liệu polyme mà phải xử lý kiềm trước. Do đó, trước khi đánh giá các đặc trưng và so sánh với sợi cotton sợi ngắn đã được xử lý kiềm theo cùng một qui trình như sợi cotton.

Phổ hồng ngoại sợi ngắn

Xử lý kiềm đã loại bỏ được phần lớn hemixenlulo, lignin 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 hóa học của sợi.

Sự thay đổi thành phần bề mặt sợi được thể hiện rất rõ qua phân tích phổ hồng ngoại. Kết quả phân tích trình bày ở hình 2.20.



Hình 2.20. Phổ hồng ngoại của sợi tre trước và sau xử lý kiềm

(a) sợi chưa xử lý, (b) sợi cotton luồng

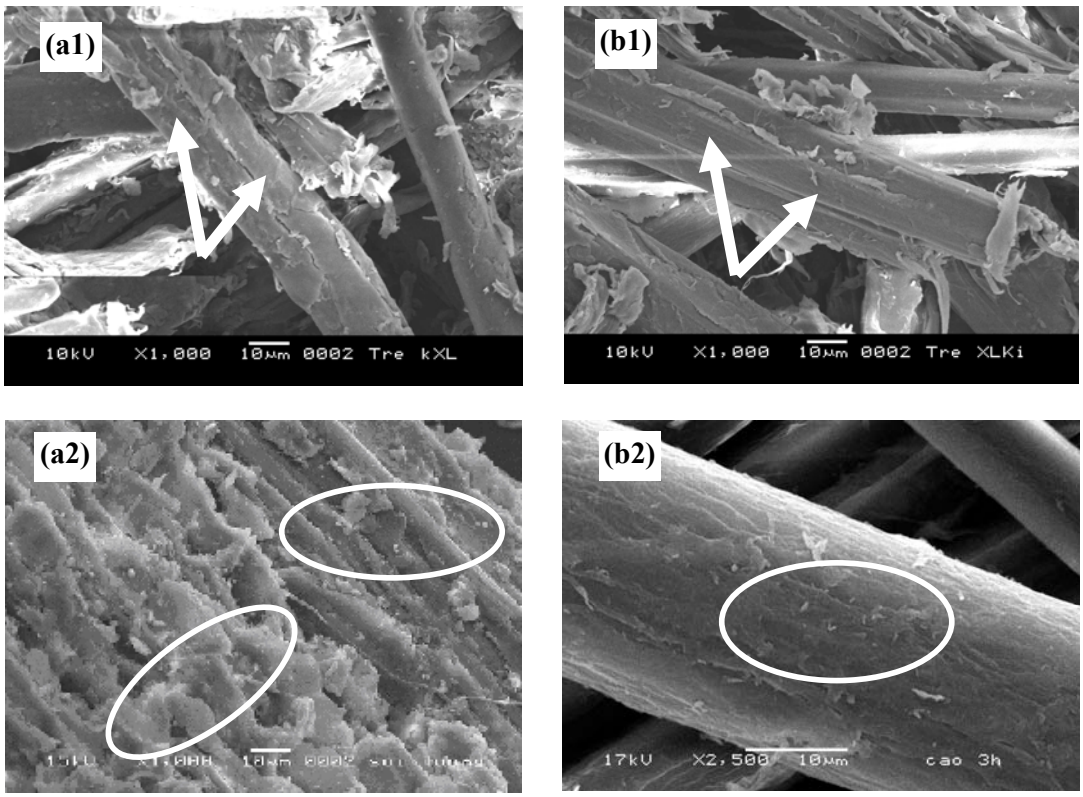
Các đỉnh hấp thụ đặc trưng quan sát thấy từ phổ hồng ngoại của sợi cotton luồng và sợi luồng ngắn là như nhau và được tổng kết trong bảng 2.10.

Bảng 2.10. Pic hấp thụ của sợi xử lý và sợi không xử lý.

Loại liên kết	**Sợi không xử lý**	**Sợi xử lý kiềm**
O – H (ν_{OH} cm^{-1})	3360	3350
C = O (ν_{OH} cm^{-1})	1736	-
O – H (δ_{OH} cm^{-1})	1247	1266

Từ hình 2.20 và bảng 2.10 nhận thấy tồn tại đỉnh hấp thụ 1736 cm^{-1} rõ nét trên phổ hồng ngoại của sợi luồng chưa xử lý, đỉnh hấp thụ này đặc trưng cho liên kết C = O tồn tại trong hemixenlulo và lignin nhưng nó đã hoàn toàn biến mất trong phổ hấp thụ của cả sợi cotton và sợi luồng ngắn. Không những thế xử lý kiềm còn thu hẹp pic hấp thụ của liên kết O – H thành phần kéo căng

(streching) từ 3360 xuống còn 3350 cm^{-1} và mở rộng thành phần biến dạng (bending) từ 1247 tới 1266cm^{-1}.

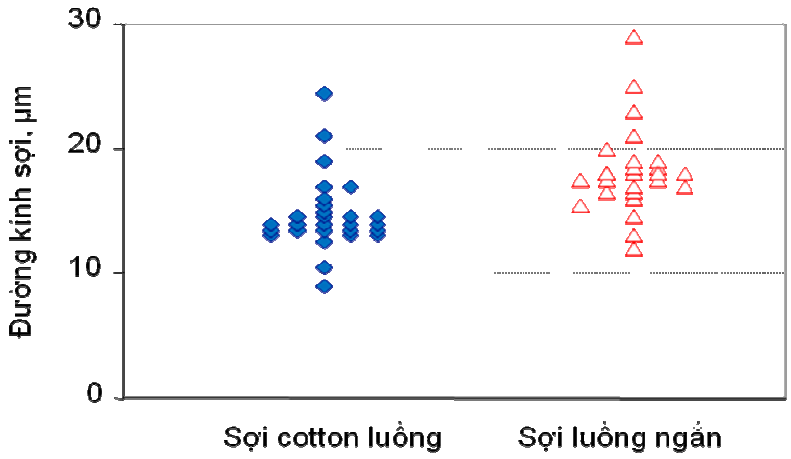


Hình 2.21. Ảnh SEM chụp bề mặt sợi trước và sau khi xử lý kiềm

Sự thay đổi cấu trúc bề mặt sợi được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét với các độ phóng đại khác nhau (hình 2.21). Trong đó (a1) – sợi luồng ngắn chưa xử lý, (a2) – luồng chưa xử lý, (b1) – sợi luồng ngắn xử lý, (b2) – sợi cotton luồng xử lý kiềm. Nhìn chung, bề mặt sợi sau xử lý trở lên sạch, tách biệt nhau hơn và hầu như không còn những vết nứt.

Kích thước của dạng sợi luồng

Đường kính của sợi được xác định bằng kính hiển vi quang học ở độ phóng đại 1000 lần. Các sợi được tách riêng và đo từng sợi bằng thước đo của kinh hiển vi. Số lần đo được lặp lại là 30÷35. Kết quả xác định đường kính của sợi luồng trình bày ở hình 2.22.



Hình 2.22. Sự phân bố đường kính sợi

Từ đồ thị nhận thấy đường kính của sợi luồng ngắn (loại I) phân bố trong khoảng từ 12÷29 µm và tập trung trong khoảng 16÷18 µm, còn sợi cotton cũng tập trung trong khoảng 13÷16 µm nghĩa là đã ở mức sợi đơn. Nhìn chung đường kính của sợi cotton nhỏ hơn một chút so với của sợi luồng ngắn.

Thông số của các dạng sợi luồng được trình bày ở bảng 2.11

Bảng 2.11. Thông số của các dạng sợi luồng

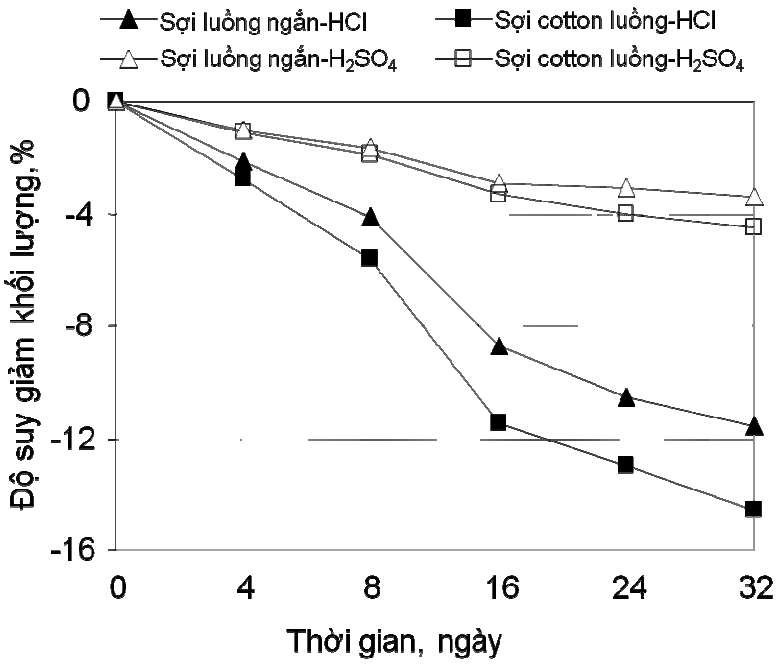
Thông số	Sợi luồng ngắn	Sợi cotton luồng
Hàm ẩm, %	7,5÷7,8	8÷8,2
Hàm lượng phần tro, %	4,9÷5,1	5÷5,3
Đường kính sợi, µm	16÷18	13÷16
Chiều dài sợi, µm	170÷190	<1000

Khả năng chịu môi trường axit

Hai loại sợi này được sấy khô và cân chính xác trước khi ngâm trong các môi trường axit HCl 10% và H_2SO_4 10%.Sau những khoảng thời gian xác

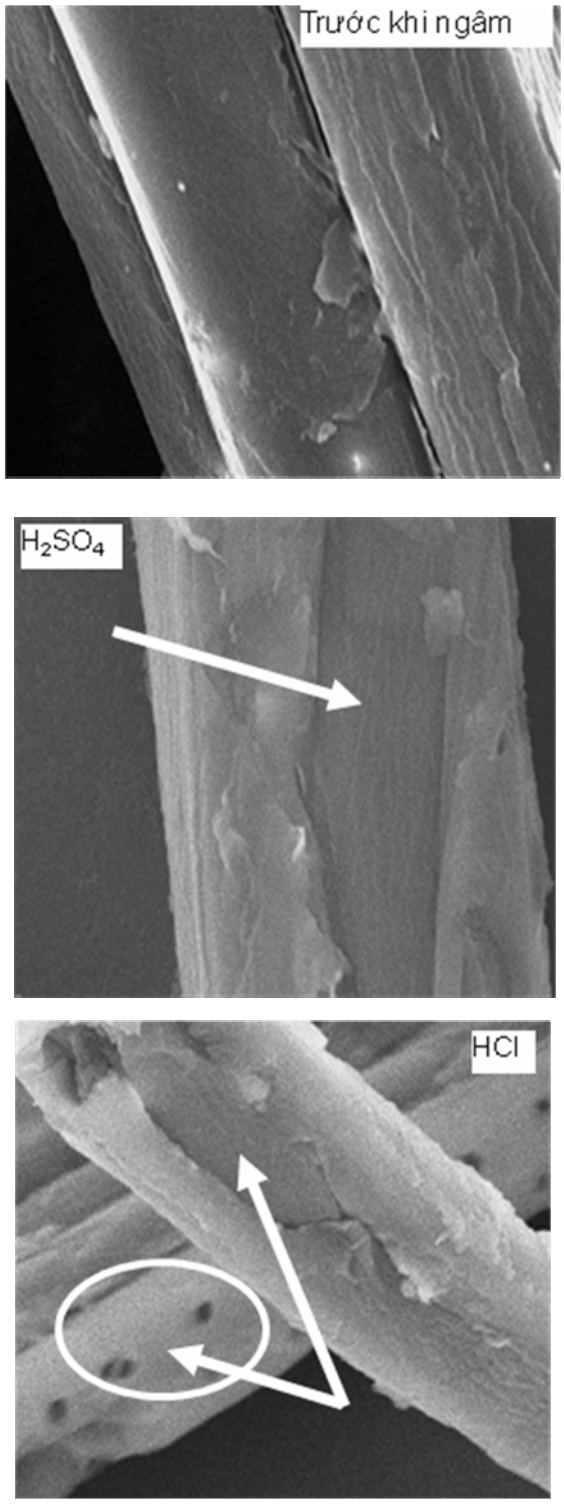
định lấy mẫu đem rửa sạch và sấy khô trước khi cân. Sự suy giảm khối lượng nhận được trình bày ở hình 2.23.

Thời gian ngâm càng kéo dài khối lượng của sợi luồng càng giảm và tốc độ giảm tăng nhanh sau 8 ngày ngâm. Sự suy giảm khối lượng của sợi cotton luồng lớn hơn của sợi luồng ngắn và sự chênh lệch này thể hiện rõ hơn với mẫu ngâm trong dung dịch HCl. Nhìn chung sự suy giảm khối lượng của cả hai loại sợi ngâm trong dung dịch H_2SO_4 chỉ khoảng 3,4÷4,5% còn trong dung dịch HCl tới 11,6÷14,5%.



Hình 2.23. Sự suy giảm khối lượng của sợi luồng

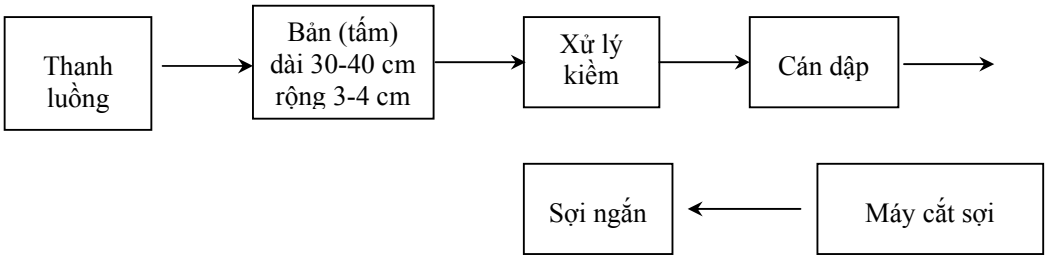
Sau khi ngâm trong môi trường axit sợi luồng không chỉ bị tổn hao về khối lượng mà cấu trúc hình thái bề mặt sợi cũng bị biến đổi. Sự thay đổi này thể hiện rất rõ trên ảnh SEM với độ phóng đại 2500 lần (hình 2.24). Sau 32 ngày ngâm trong môi trường axit bề mặt sợi trở lên "xơ" và thô hơn, đồng thời trên bề mặt sợi cũng xuất hiện các vết lõm sâu, đây chính là lý do giải thích cho sự tổn hao khối lượng của sợi.



Hình 2.24. Cấu trúc bề mặt sợi luồng ngắn trước và sau khi ngâm axit

2.2.4. Xây dựng dây chuyền chế tạo sợi ngắn

❖ Dây chuyền chế tạo sợi ngắn được xây dựng theo sơ đồ sau:



Hình 2.25. Sơ đồ dây chuyền chế tạo sợi ngắn

Ghi chú: Công đoạn cán dập có thể thay bằng cào tách để ghép với dây chuyền mat

Thanh luồng được chẻ thành các bản luồng dài 30-40 cm (bằng chiều dài của một đốt cây), rộng 3-4 cm, cắt bỏ mắt và phần ruột trong cùng. Tiếp đó các bản luồng được đưa vào xử lý kiềm ở nhiệt độ 80^0C, nồng độ dung dịch 0,5 N trong 2 giờ. Các bản luồng sau khi xử lý được rửa sạch bằng nước đến phản ứng trung tính rồi đưa vào tách cơ học bằng cách cán dập bằng máy cán. Sau công đoạn này, các bản luồng đã bị dập nát thành các phần tử nhỏ dạng "bã mía" và được đưa vào máy cắt sợi để cắt thành sợi ngắn.

Theo một phương án khác, công đoạn cán dập có thể thay thế bằng cào tách (cào bằng máy hoặc thủ công). Sản phẩm cào tách là các sợi luồng dài, đường kính dưới 1 mm. Sản phẩm này có thể được gia công tiếp theo hai hướng:

– Tiếp tục xử lý cơ học để chế tạo mat luồng (xem dây chuyền chế tạo mat).

– Đưa vào máy cắt sợi để chế tạo sợi ngắn.

Như vậy, theo phương án này, các công đoạn đầu của hai dây chuyền (chế tạo sợi ngắn và chế tạo mat) có thể dùng chung.

2.3. NGHIÊN CỨU QUI TRÌNH CHẾ TẠO MAT TRE (LUỒNG)

Mat là loại vải được chế tạo từ các sợi sắp xếp ngẫu nhiên, theo các hướng khác nhau. Thông thường sợi để chế tạo mat thường cứng, độ dài nhỏ (từ vài cm đến 15-20 cm). Các sợi này có thể liên kết với nhau để tạo tấm vải mat theo các cách:

– Liên kết cơ học: các sợi đan xen, móc nối vào nhau một cách ngẫu nhiên, nhờ đó tấm mat được tạo thành và có độ bền nhất định.

– Liên kết bằng chất kết dính: Trong trường hợp liên kết cơ học không đủ để giữ các sợi định hình trong tấm mat, cần sử dụng thêm một lượng chất kết dính để định vị sợi. Các chất này cần có hàm lượng thấp để tránh ảnh hưởng đến mức độ bám dính giữa tấm mat với nhựa nền sau này.

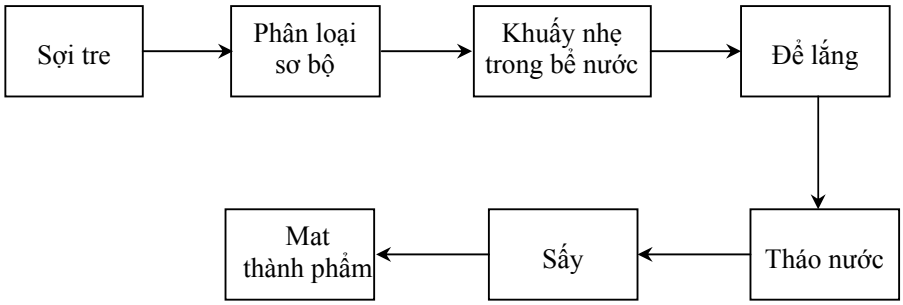
Tre, luồng là loại cây có sợi khá cứng. Mặc dù sau khi xử lý kiềm, độ cứng của sợi có giảm đi nhưng vẫn còn khá cao: modul đàn hồi tới ~8,9 GPa (so với ~11GPa của sợi chưa xử lý). Chính vì vậy sử dụng sợi tre để chế tạo vải mat là rất thích hợp cho việc gia cường một số loại nhựa để tạo ra vật liệu compozit. Đặc biệt do bề mặt sợi tre có nhiều nhóm hydroxyl (OH) có khả năng tạo liên kết hydro, chúng có khả năng kết dính với nhau để tạo nên ma sát đủ lớn cho việc giữ sợi trong tấm mat mà không cần chất kết dính. Chính vì vậy nếu được ép lại gần nhau, các sợi tre có thể tạo nên tấm mat có độ liên kết giữa các sợi khá tốt.

Sợi tre sau khi được tách bằng phương pháp cào tách bằng tay hoặc tách cơ học kết hợp xử lý hóa học được chế tạo thành vải mat theo hai cách: tạo mat ướt và tạo mat khô.

2.3.1. Tạo mat ướt

Do sợi tre có khối lượng riêng xấp xỉ với nước nên khi được khuấy trộn trong nước sẽ tạo nên những khối sợi sắp xếp ngẫu nhiên lơ lửng gần bề mặt nước. Tùy thuộc vào lượng sợi đưa vào bể lắng có thể điều chỉnh mật độ sợi trên một đơn vị diện tích. Sau khi lớp sợi đã ổn định trên mặt nước ta tháo nước ở đáy bể và thu được tấm mat ướt. Đem phơi hoặc sấy mat ướt này sẽ thu được vải mat thành phẩm.

Sơ đồ chế tạo mat ướt trình bày dưới đây.



Hình 2.26. Sơ đồ quy trình chế tạo mat tre, luồng bằng phương pháp ướt

Ưu điểm của phương pháp là thiết bị tương đối đơn giản, mật độ sợi của tấm mat khá đồng đều. Tuy nhiên bằng phương pháp này chỉ chế tạo được các tấm mat đơn chiếc, khó cơ giới hóa. Ngoài ra do sợi tre lắng xuống dưới tác dụng của trọng lực nên kích thước sợi sẽ thay đổi theo chiều dày tấm mat: sợi có kích thước lớn sẽ dồn vào một mặt, còn các sợi nhỏ sẽ tập trung ở mặt đối diện.

2.3.2. Tạo mat khô

Một phương pháp khác để chế tạo mat từ các sợi tre, luồng là dùng áp lực để ép các sợi với nhau. Theo phương pháp này, sợi tre, luồng sau khi được tách và sấy khô sẽ được đánh tơi lên để tạo đám sợi rối. Điều này cần thiết để

tạo nên tấm mat đẳng hướng sau này. Tiếp đó các đám sợi này được rải lên khuôn và đưa vào ép nhẹ để ép các sợi vào nhau. Việc ép sợi có thể thực hiện bằng hai cách:

- Ép sợi trên máy ép thủy lực với áp suất vừa phải (dưới 20 kgf/cm2) trong khoảng 2-3 phút.
- Ép qua máy cán không có tỷ tốc.

Sau khi qua ép áp lực, các sợi rối được ép chặt với nhau tạo thành tấm mat. Độ bền của tấm mat được xác định bởi khả năng "bám dính" giữa các sợi với nhau. Thực tế cho thấy, mat được chế tạo bằng phương pháp cho qua máy cán không tỷ tốc có độ bền cao hơn khi ép bằng thủy lực. Ngoài ra, việc sử dụng máy cán sẽ khắc phục được nhược điểm của phương pháp ướt và ép thủy lực là không chế tạo liên tục được. Vì vậy, đã chọn phương pháp khô ép qua máy cán để tiếp tục nghiên cứu quy trình chế tạo mat tre.

Một nhược điểm của tấm mat chế tạo theo phương pháp này là độ bền không cao (các sợi bám dính nhau kém có thể làm tấm mat rã ra). Để khắc phục nhược điểm này có thể dùng hai cách:

– Tạo áp lực ép đủ lớn để các sợi có thể bám dính với nhau nhờ lực ma sát và đan xen nhau.

– Sử dụng một lượng nhỏ chất kết dính phun lên bề mặt sợi để tạo độ dính giữa các sợi trong quá trình ép.

Dưới đây sẽ khảo sát cả hai phương pháp.

∗ *Khảo sát độ ép của sợi khi qua máy cán*

Sợi tre sau khi đánh tơi lên được dàn xếp bằng tay trên tấm phẳng và ép nhẹ để tạo hình. Sau đó tấm sợi được xác định chiều dày bằng thước kẹp (h_0) rồi đưa qua máy cán không tỷ tốc với khe trục khoảng 2-2,5 mm. Bề dày tấm

mat được đo sau khi ra khỏi khe trục 3 phút, 2 ngày, 4 ngày (h_1), kết quả được trình bày trong bảng dưới đây.

Bảng 2.12. Mức độ hồi phục của tấm mat sau khi qua máy cán.

TT	Thông số	Sợi chưa xử lý		Sợi đã xử lý kiềm	
		Độ dày, mm	%	Độ dày, mm	%
1	Độ dày trước khi cán	6,0	-	5,8	-
2	Sau khi qua trục cán 3 phút	3,6	60	1,8	31
3	Sau khi qua trục cán được 2 ngày	3,9	65	3,0	51,7
4	Sau khi qua trục cán 4 ngày	3,9	65	3,2	55,2
5	Mật độ mat, g/m^2	261,4	-	495,3	-

Ghi chú: - Giá trị % được tính bằng tỷ số h_1/h_o, đặc trưng cho khả năng hồi phục độ dày của tấm mat sau khi bị ép.

- Do độ dày tấm mat sai lệch với nhau nên kết quả trên là trung bình của 10 lần đo.

Mức độ hồi phục độ dày tấm mat sau khi cán gián tiếp cho thấy mức độ bám dính của sợi với nhau. Đối với sợi chưa xử lý, mức độ hồi phục là khá cao và xảy ra hầu như ngay sau khi cán. Trong 4 ngày tiếp theo, sự hồi phục là không đáng kể. Trái lại, đối với mẫu đã qua xử lý kiềm, mức độ hồi phục sau khi cán khá nhỏ, chỉ bằng một nửa mẫu chưa xử lý. Quá trình hồi phục độ dày xảy ra chậm hơn, chủ yếu ở 2 ngày sau khi cán. Nhìn chung, sợi đã xử lý kiềm có độ bám dính tốt hơn so với sợi không xử lý.

Nguyên nhân sự khác biệt trên có thể do độ cứng cao hơn của sợi chưa xử lý (xem bảng 2.7). Độ cứng cao hơn làm sợi đàn hồi hơn, và quá trình hồi phục sợi chưa xử lý xảy ra nhanh hơn.

Trên cơ sở những nhận xét trên, chúng tôi đã chọn phương án cán sợi 2 lần để thiết kế dây chuyền chế tạo mat tre, luồng (xem 2.3.3)

* *Khảo sát một số loại chất kết dính*

Yêu cầu đối với chất kết dính là phải tạo dung dịch loãng, rẻ và không ảnh hưởng đến chất lượng sợi tre. Trong phạm vi đề tài, đã thử nghiệm hai loại là polyvinylalcol (PVA) và nhựa thông.

Dung dịch PVA 10% trong nước có giá thành rẻ, dễ sử dụng và ít ảnh hưởng đến độ bền sợi. Tấm mat hình thành đẹp và độ bám dính giữa các sợi tốt. Tuy nhiên, PVA có nhược điểm lớn là độ hút ẩm cao, do đó trong những ngày độ ẩm tương đối cao tấm mat thường bị ẩm, có bề mặt nhớt, do đó không sử dụng được cho vật liệu compozit. Vì vậy phương án dùng PVA làm chất kết dính bị loại trừ.

Loại chất kết dính thứ hai là dung dịch nhựa thông trong cồn. Dung dịch 10% trong cồn được phun đều lên bề mặt sợi trước khi đưa vào cán.

Trong bảng 2.13 là so sánh mức độ hồi phục độ dày của tấm mat có và không sử dụng nhựa thông làm chất kết dính.

Bảng 2.13. Ảnh hưởng của nhựa thông đến mức độ hồi phục độ dày của tấm mat tre.

TT	Thông số	Sợi không nhựa thông		Sợi có nhựa thông	
		Độ dày, mm	%	Độ dày, mm	%
1	Trước khi cán	5,8	-	5,8	-
2	Sau khi qua trục cán 3 phút	1,8	31	2,3	39,6
3	Sau khi qua trục cán được 2 ngày	3,0	51,7	2,7	46,5
4	Sau khi qua trục cán 4 ngày	3,2	55,2	2,7	46,5
5	Mật độ mat, g/m^2	495,3		506,8	

Từ bảng 2.13 có thể thấy, việc đưa nhựa thông vào chỉ làm tăng mức độ nén ép của mat thêm một chút nhưng về cơ bản độ hồi phục tương tự như sợi xử lý kiềm không có nhựa thông. Nếu tăng hàm lượng nhựa thông lên cao hơn có thể ảnh hưởng đến giá thành, do đó đề tài không khảo sát tiếp về hướng này.

Các kết quả trong bảng trên cũng cho thấy việc xử lý kiềm có ảnh hưởng đáng kể đến thông số của tấm mat: độ dày và mức độ bám dính nhau của sợi đã qua xử lý cao hơn sợi không xử lý.

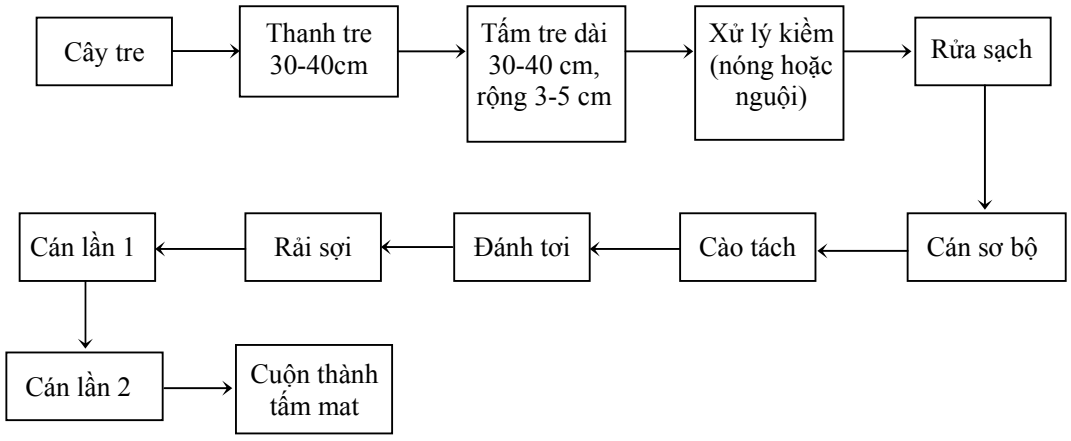
2.3.3. Đề xuất quy trình chế tạo mat tre, luồng.

Trên cơ sở phân tích các kết quả nghiên cứu ở phần trên đã lựa chọn các phương pháp sau để chế tạo sợi mat.

Tách sợi: kết hợp tách cơ học và xử lý hóa học

Chế tạo mat: phương pháp khô, cán ép bằng máy cán không tỷ tốc.

Sơ đồ quy trình chế tạo mat như sau:



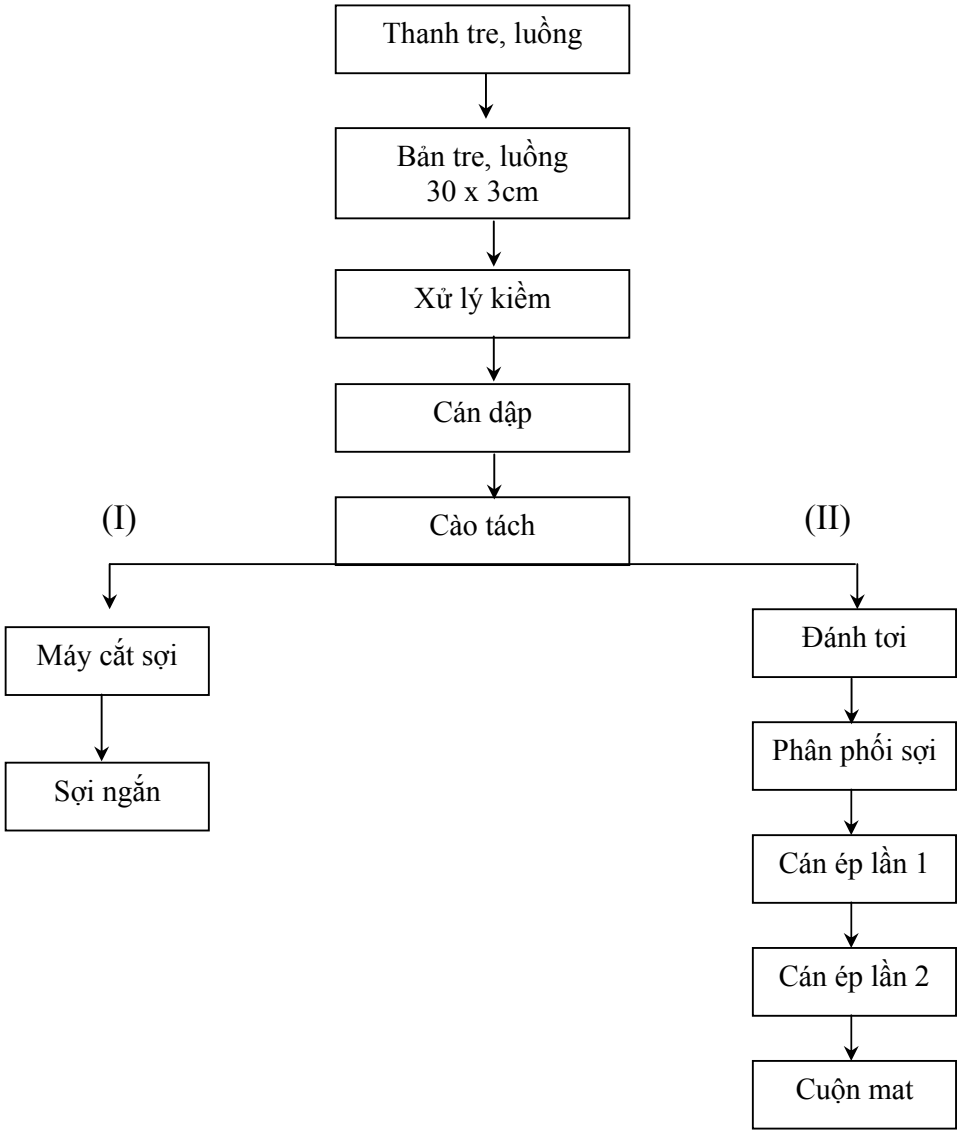
Hình 2.27. Sơ đồ qui trình chế tạo mat

Trong dây chuyền này, các công đoạn đầu (xử lý kiềm, cán dập) tương tự như dây chuyền chế tạo sợi ngắn. Khác biệt là khi cán dập, cần áp dụng chế

độ cán từ từ (xem 1.1.1.b) để thanh luồng không bị tơi ra mà vẫn giữ được độ dài sợi đơn. Thanh luồng sau khi cán dập sơ bộ được đưa vào máy cào tách để tạo ra các sợi đơn có đường kính dưới 1mm và độ dài từ vài cm đến 20-30cm. Các sợi này được phân loại một lần nữa bằng cách đánh tơi lên, loại bỏ các cục, mấu từ thân cây còn sót lại khi đi qua máy cào tách và đưa vào máy rải sợi. Sợi được rải đều trên băng tải để lần lượt đi qua máy cán không tỷ tốc hai lần. Phương án cán hai lần cho phép thu được tấm mat tre có độ dày ổn định và đặc biệt là độ bền của tấm mat khá tốt: tấm mat giữ được hình dạng, không bị tơi ra cả trong quá trình vận chuyển, gia công. Độ chặt của tấm mat được điều chỉnh bởi khe hở giữa hai trục cán, còn mật độ được điều chỉnh bởi tốc độ chuyển động của băng tải. Sau khi được định hình bởi hai máy cán không tỷ tốc, tấm mat được máy cuộn lại (kèm theo màng PP) để nhập kho.

❖ Dây chuyền tổng hợp chế tạo sợi ngắn và mat

Trên cơ sở qui trình chế tạo sợi ngắn và mát luồng đã đề xuất qui trình tổng hợp cho cả hai loại sợi trên (hình 2.28)



Hình 2.28. Qui trình tổng hợp sợi ngắn và mat luồng

Theo sơ đồ trên, thanh luồng sau khi xử lý kiềm có thể được xử lý tiếp theo hai hướng:

Để chế tạo sợi ngắn, có thể cán dập với chế độ đột ngột để tạo bán thành phẩm tơi, độ dài sợi đơn không qúa 1-2 cm. Bán thành phẩm này được đưa vào máy cắt sợi để chế tạo sợi ngắn.

Để chế tạo mat, luồng được cán dập sơ bộ, cào tách thành sợi đơn và đi tiếp vào dây chuyền chế tạo mat.

Việc ghép hai qui trình chế tạo sợi ngắn và mat vào một dây chuyền tổng hợp cho phép tiến hành linh hoạt việc chế tạo từng loại sản phẩm trong các thời điểm khác nhau theo yêu cầu sản xuất, đồng thời tận dụng được công suất thiết bị và mặt bằng.

2.4. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TỪ SỢI TRE, LUỒNG NGẮN

Sợi tre ngắn có độ dài nhìn chung dưới 1 mm, có dạng như búi bông (nên có tên gọi là cotton like). Với dạng tập hợp như vậy sợi ngắn có thể trộn hợp với nhựa nhiệt rắn hoặc nhiệt dẻo để tạo vật liệu compozit trên cơ sở sợi ngắn. Các vật liệu này có thể gia công trên các thiết bị công nghệ tương tự như khi chỉ có nhựa nền. Trong đề tài này đã nghiên cứu vật liệu compozit đi từ sợi luồng ngắn với nền nhiệt dẻo (PP) và nền nhiệt rắn (epoxy, polyeste không no).

2.4.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit từ polypropylen (PP) và sợi luồng ngắn

Để chế tạo compozit PP - sợi ngắn đã sử dụng sợi có các chỉ tiêu kỹ thuật chủ yếu sau:

- Đường kính trung bình: 17-18 μm
- Chiều dài trung bình: 166-167 μm
- Hàm ẩm: 7-8 %.

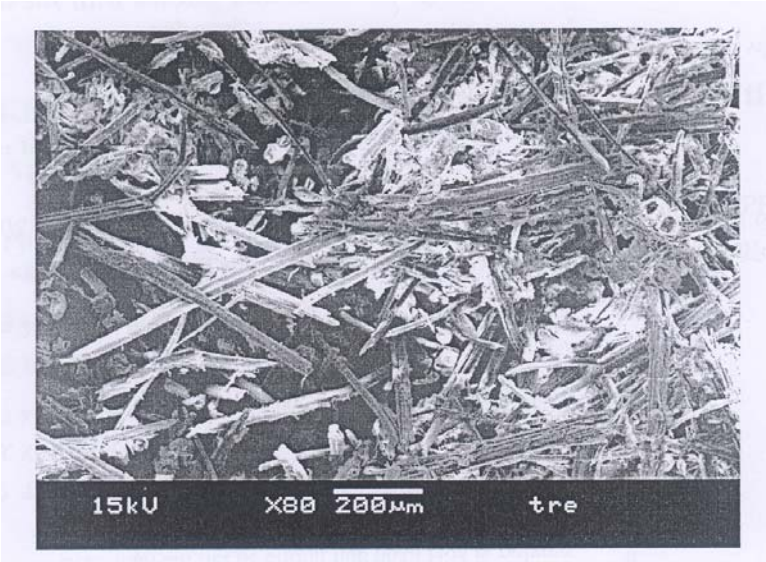
Sợi đã được xử lý kiềm nồng độ 0,1N trong 72 giờ, rửa đến phản ứng trung tính và sấy khô ở 100 ^{0}C.

Vật liệu compozit được chế tạo theo qui trình sau:

– PP và PPMA (8%) được sấy trước ở 80 ^{0}C, sợi tre luồng sấy ở 100 ^{0}C sau đó trộn đều với nhau bằng phương pháp cơ học.

– Hỗn hợp được đưa vào máy đùn một trục vít Brabender D47045 với D=19mm, L/D = 25 và trộn ở 190 ^{0}C, tốc độ 50 vòng/phút, đùn 2 lần. Sau lần đùn thứ hai vật liệu được tạo hạt để gia công thành mẫu thử nghiệm hoặc sản phẩm.

Ảnh của tập hợp sợi luồng ngắn được trình bày trong hình 2.29



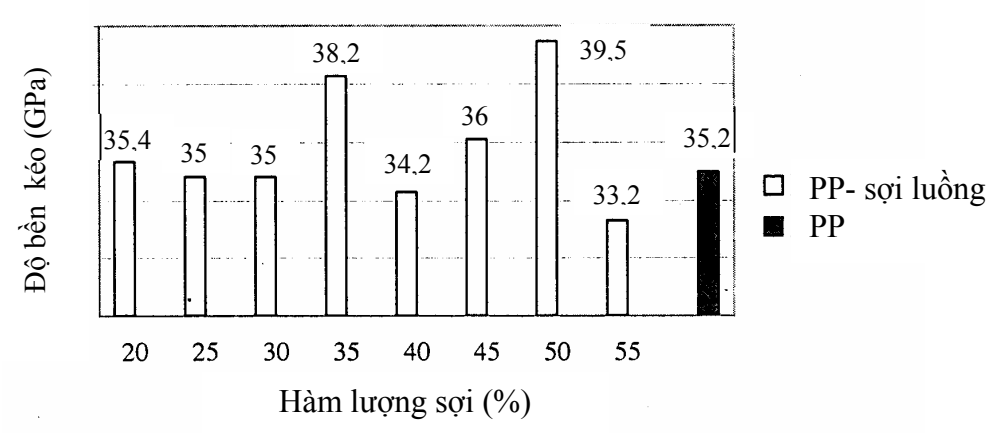
Hình 2.29. Ảnh SEM của sợi luồng ngắn

Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng đến tính chất vật liệu compozit

Sợi luồng với các tỷ lệ khác nhau được đưa vào nhựa PP đã có MAPP và ép thành mẫu để xác định các tính chất cơ học. Kết quả được trình bày dưới đây:

a - Độ bền kéo

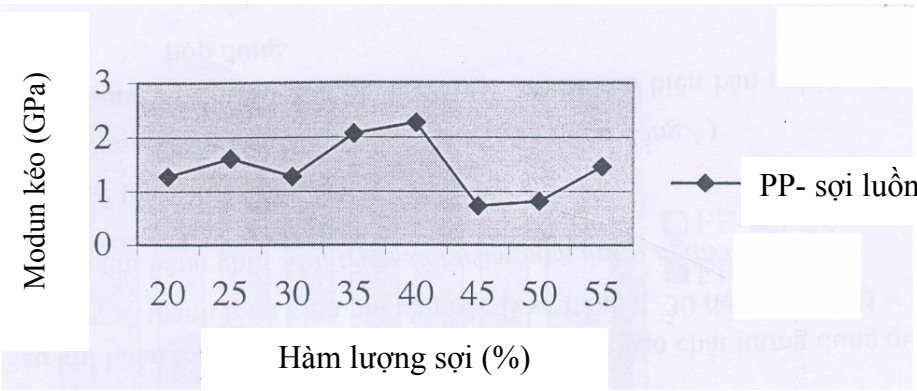
Sự phụ thuộc của độ bền kéo của vật liệu compozit vào hàm lượng luồng được trình bày trong hình 2.30.



Hình 2.30. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng ngắn đến độ bền kéo vật liệu PP - luồng

Từ hình 2.30 nhận thấy việc đưa sợi luồng vào vật liệu compozit với hàm lượng tới 50% hầu như không làm giảm độ bền kéo của vật liệu so với PP nguyên chất. Sự tăng giảm độ bền kéo chỉ nằm trong khoảng 5-10%, cao hơn 12,8% so với PP nguyên sinh. Khi hàm lượng sợi luồng vượt quá 55% độ bền của vật liệu bắt đầu giảm xuống. Nguyên nhân có thể là khi hàm lượng sợi luồng quá lớn, một số sợi không được nhựa PP bao bọc và kết dính với nhau, từ đó độ bền vật liệu giảm đi.

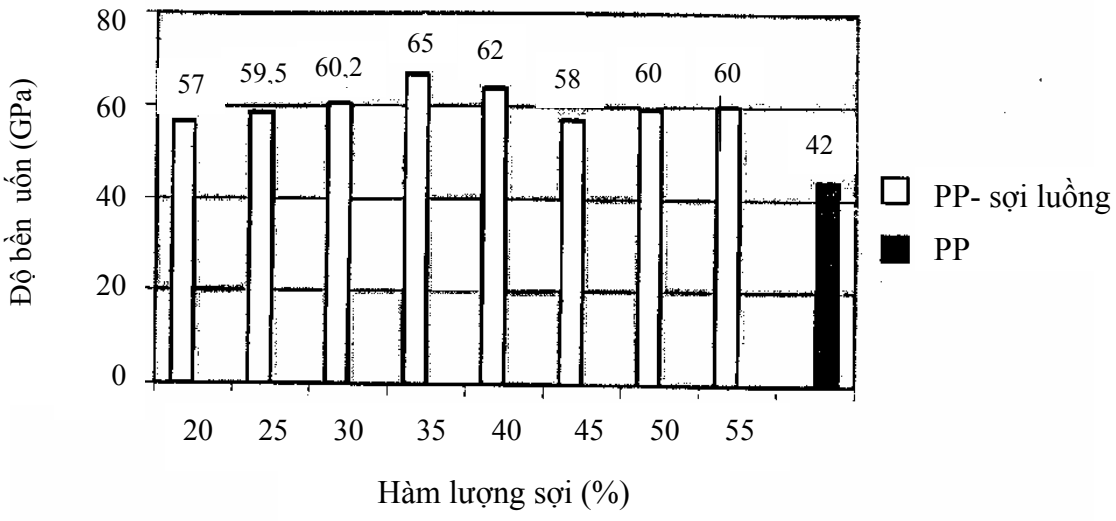
Cũng tương tự, modun kéo của vật liệu compozit PP - luồng ít thay đổi theo hàm lượng sợi. (Hình 2.31). Các giá trị modun kéo dao động trong khoảng 1-2 GPa ứng với các hàm lượng sợi khác nhau.



Hình 2.31. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng ngắn đến modun kéo của vật liệu PP - luồng

b - Độ bền uốn

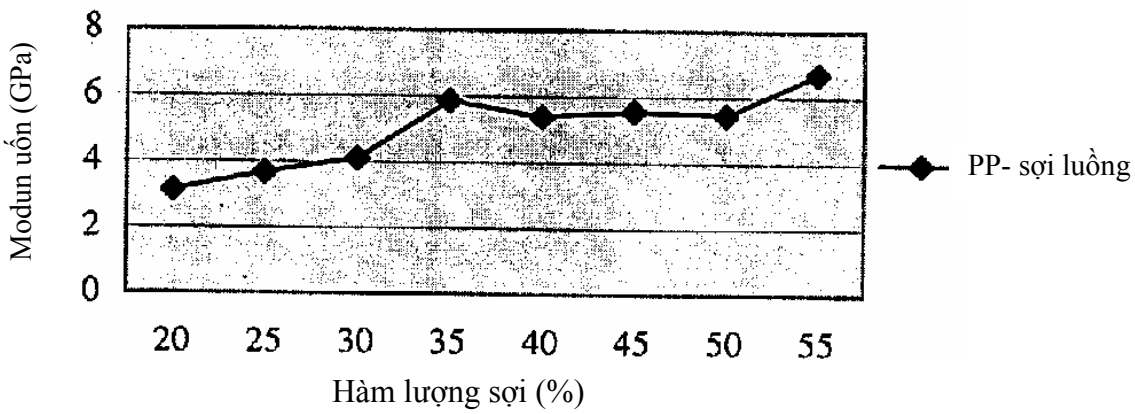
Khác với trường hợp độ bền kéo, độ bền uốn của vật liệu PP - luồng tăng rõ rệt so với PP nguyên sinh (Hình 2.32)



Hình 2.32. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng ngắn đến độ bền uốn của vật liệu PP - luồng

Có thể thấy chỉ với 20% sợi luồng ngắn được đưa vào PP, độ bền uốn của vật liệu đã tăng tới 30%. Trong khoảng các hàm lượng sợi tới 55% độ bền uốn của vật liệu PP - luồng đều cao hơn của PP nguyên sinh tới 30-35%.

Trong khi đó, modun uốn của vật liệu PP - luồng cũng tăng khi tăng hàm lượng sợi: từ khoảng 3GPa ở hàm lượng sợi 20% tới 6GPa ở hàm lượng sợi 35%. Trong khoảng hàm lượng sợi 35-50% modun uốn ít thay đổi và giữ ở mức cao, khoảng 5,5-6,0 GPa.(hình 2.335).

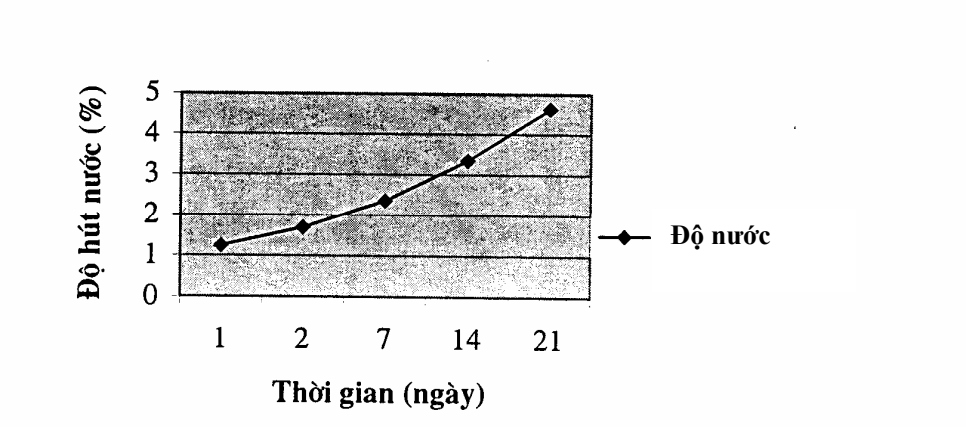


Hình 2.33. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng ngắn đến modun uốn của vật liệu PP-luồng

d - Độ hút nước của vật liệu.

PP là một loại nhựa hầu như không hút nước (độ hút nước bão hòa thường dưới 0,5-1%). Trái lại, sợi luồng có khả năng hút nước mạnh hơn do trên bề mặt có nhiều nhóm OH. Hàm ẩm của sợi luồng sau khi xử lý kiềm đạt tới 7-8%. Vì vậy, khả năng hút nước của vật liệu compozit PP - luồng là một chỉ tiêu quan trọng cho biết về mức độ liên kết giữa PP và sợi luồng.

Trong hình 2.34 là mức độ hút nước của vật liệu compozit PP - luồng với hàm lượng sợi 55%.



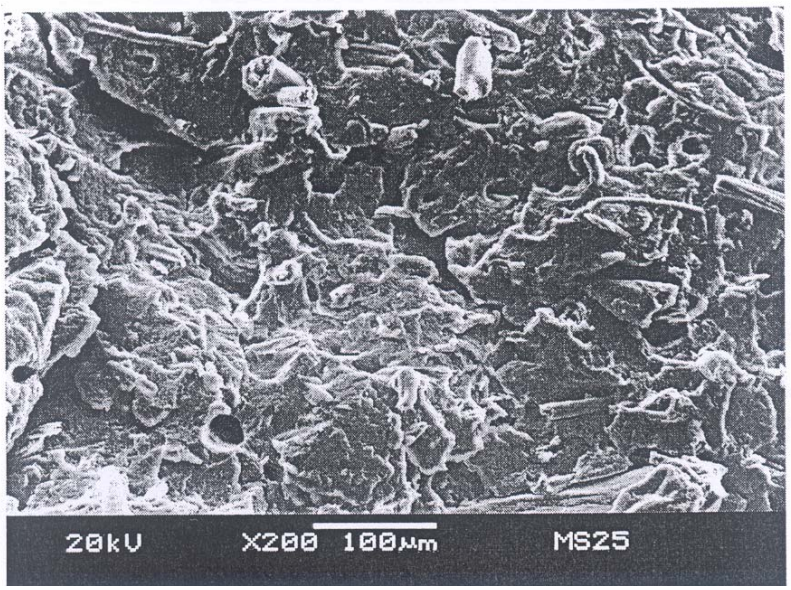
Hình 2.34. Sự thay đổi độ hút nước của vật liệu PP - luồng theo thời gian ngâm nước

Kết quả trong 2.34 cho thấy độ hút nước của vật liệu tăng dầu theo thời gian: sau 21 ngày, độ hút nước đạt giá trị 4,6%. Nếu lưu ý rằng với hàm lượng sợi đạt tới 55%, độ hút nước như vậy là nhỏ. Điều này chứng tỏ liên kết giữa PP và sợi luồng khá tốt, hạn chế được lượng nước thẩm thấu vào vật liệu.

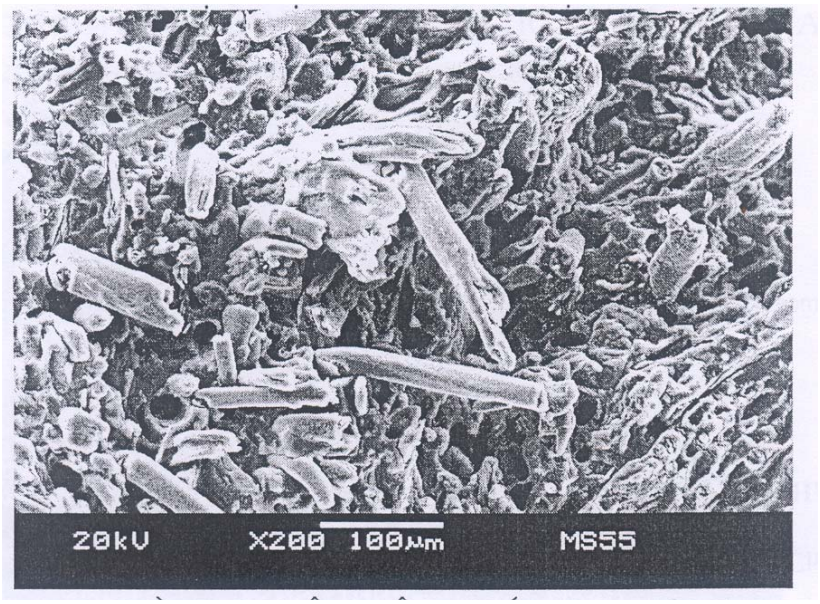
Nghiên cứu cấu trúc hình thái vật liệu PP - luồng

Cấu trúc hình thái vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).

Trong hình 2.35 là ảnh SEM của vật liệu có hàm lượng sợi khác nhau.



a)



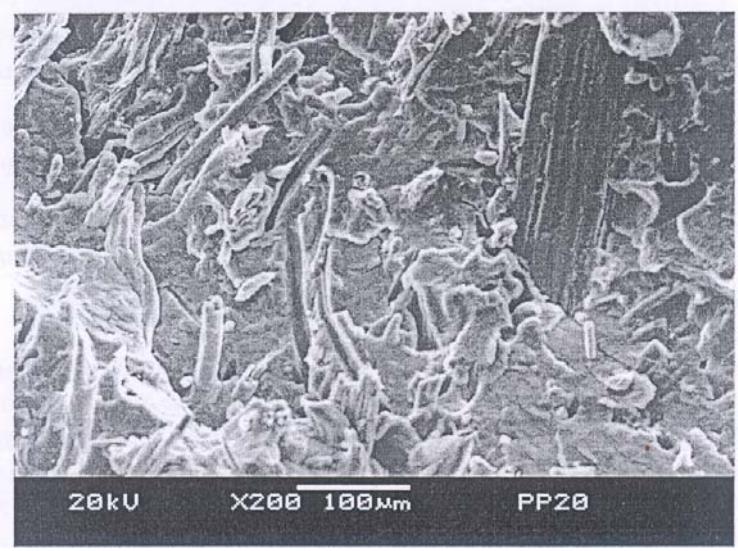
b)

Hình 2.35. Bề mặt gãy của vật liệu PP - luồng
a- Hàm lượng sợi 25%
b- Hàm lượng sợi 55%

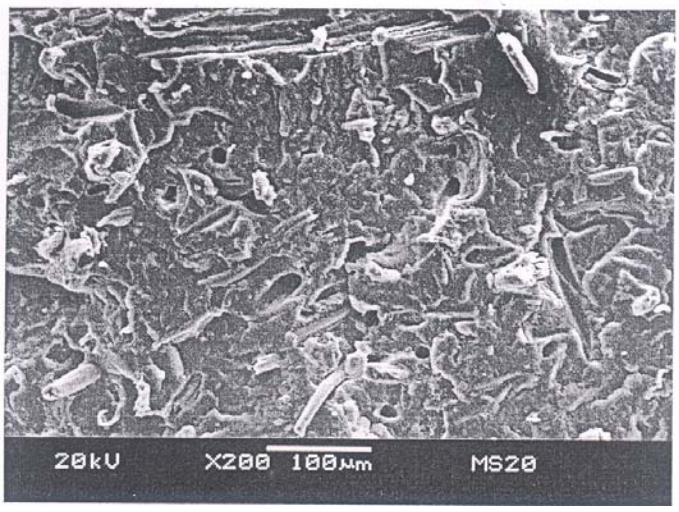
Có thể thấy rõ khi hàm lượng sợi không lớn (25%), hầu như toàn bộ sợi đều bị bao phủ bởi nhựa nền. Khi hàm lượng sợi khá lớn (55%) trên ảnh SEM

quan sát thấy nhiều sợi luồng không được bao bọc bởi nhựa nền. Điều này có thể là nguyên nhân sự giảm tính chất cơ học đã nêu ở trên (xem 2.4.1).

Việc đưa chất trợ tương hợp MAPP vào vật liệu compozit có tác dụng tăng cường độ bám dính PP - sợi luồng. Ảnh SEM của vật liệu chứa 20% sợi cho thấy rõ điều này (Hình 2.36).



a)



b)

Hình 2.36. Bề mặt gãy của vật liệu PP - luồng (20% sợi)
a- Không có MAPP; b- Có MAPP

Các ảnh trên cho thấy khi không có MAPP phần lớn sợi bị tách khỏi nhựa nền khi vật liệu bị phá hủy. Đối với mẫu có chất trợ tương hợp MAPP độ bám dính giữa sợi và nhựa được cải thiện rõ rệt, do đó khi mẫu bị phá hủy các sợi luồng còn nằm lại khá nhiều trên nhựa nền mà không bị tách ra.

2.4.2. Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit từ nhựa epoxy và sợi luồng ngắn.

Sợi luồng ngắn được sử dụng để gia cường cho hệ epoxy bao gồm:

- Nhựa Ruetapox CY-160/MV: 100 pkl.
- Chất đóng rán Ruetadur HG: 44 pkl.
- DMBA: 5,45 pkl.

Hệ được đóng rắn ở nhiệt độ 100 ^{0}C trong 180 phút.

Đánh giá mức độ kết dính giữa sợi và nhựa nền

Năng lượng kết dính giữa sợi và nhựa nền được xác định theo công thức:

$$W_a = \gamma (1+\cos\theta)$$

trong đó: W_a – năng lượng kết dính, mJ/m^2

γ - sức căng bề mặt của nhựa nền, mJ/m^2

θ - góc tiếp xúc giữa sợi và nhựa nền.

Đối với sợi luồng ngắn và sợi cotton đã khảo sát 2 chế độ xử lý kiềm:

- Xử lý nóng: trong dung dịch NaOH, 1N, 90^{0}C, 2 giờ
- Xử lý nguội: trong dung dịch NaOH, 0,1N, 25^{0}C, 72 giờ

Các kết quả xác định W_a và θ được trình bày trong bảng 2.14.

Bảng 2.14. Góc tiếp xúc và năng lượng kết dính của sợi luồng và nhựa epoxy

Loại sợi	θ, ^{0}C	W_a , mJ/m^2
Chưa xử lý	66,95	54,96
Xử lý nóng	46,07	66,90
Xử lý nguội	46,34	66,76

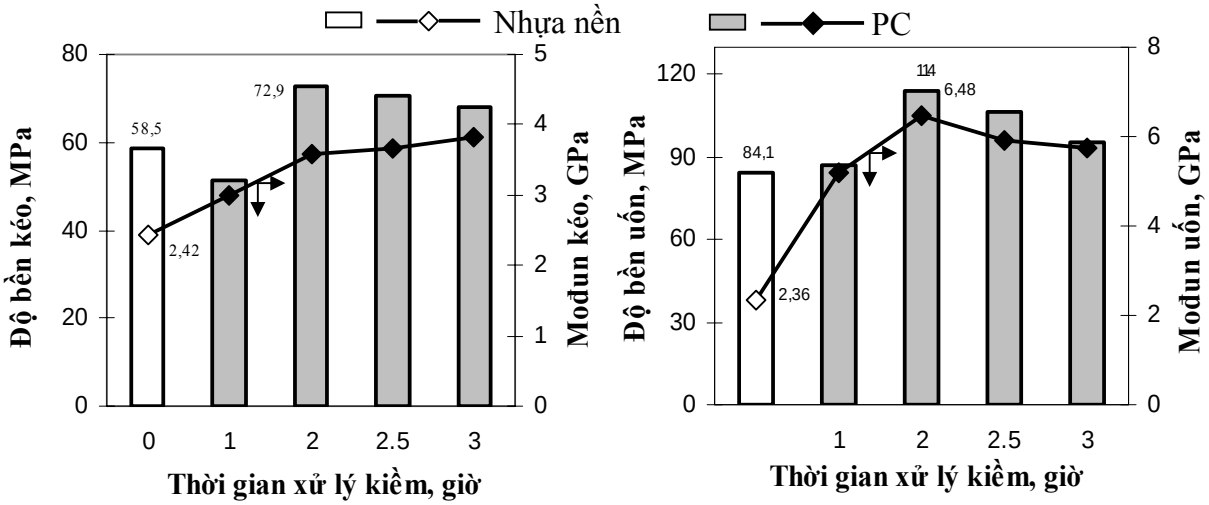
Ghi chú: Với Epoxy γ = 39,5 mJ/m^2

Nhựa epoxy là loại phân cực, sợi luồng cũng phân cực chính vì vậy góc tiếp xúc của sợi luồng trong môi trường nhựa nền chỉ là 66,95^o (nhỏ hơn 90^o) nhưng công kết dính giữa sợi và nhựa nền chưa cao (54,95 mJ/m^2) do đó liên kết giữa chúng không được chặt chẽ. Ngược lại, xử lý kiềm không những làm giảm góc tiếp xúc giữa sợi và nhựa nền xuống còn 66,7-66,9 mJ/m^2. Điều này cũng có nghĩa là xử lý kiềm làm tăng khả năng kết dính giữa sợi và nhựa nền.

Vật liệu epoxy – cotton luồng

a) Ảnh hưởng của thời gian xử lý sợi đến tính chất của vật liệu.

Chế tạo mẫu vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy – 38% sợi cotton với những thời gian xử lý kiềm khác nhau. Mẫu sau thời gian để ổn định tiến hành xác định tính chất vật liệu. Kết quả đo tính chất cơ học trình bày ở hình 2.37.

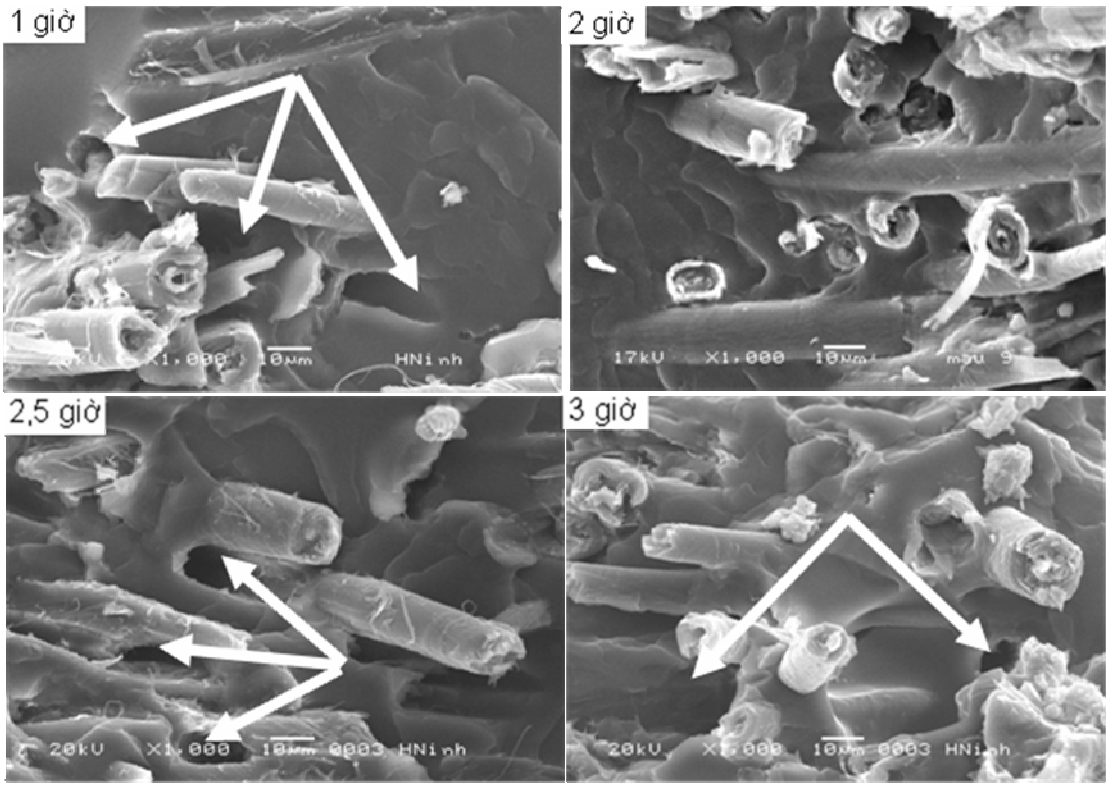


Hình 2.37. Ảnh hưởng của thời gian xử lý sợi đến tính chất cơ học của vật liệu

Từ đồ thị nhận thấy, độ bền của vật liệu PC với các sợi có thời gian xử lý khác nhau thay đổi không nhiều. Tuy nhiên, cùng với việc kéo dài thời gian xử lý thì độ bền của vật liệu tăng và đạt cực đại với sợi có thời gian xử lý là 2 giờ sau đó giảm nhẹ khi thời gian xử lý tăng lên. Độ bền kéo đạt 72,9 MPa, tăng 25,7%, độ bền uốn đạt 114,0 MPa tăng 35,7% so với vật liệu không có sợi gia cường. Sở dĩ có điều này vì cùng với việc kéo dài thời gian xử lý kiềm thì lượng lignin, hemixenlulo và tạp chất tách ra càng triệt để nên làm tăng độ bám dính giữa sợi luồng và nhựa nền dẫn đến tăng tính chất cơ học. Nhưng đến một thời điểm xác định lignin, hemixenlulo và tạp chất đã được tách ra hòan toàn mà vẫn tiếp tục xử lý thì một số mạch xenlulo có thể bị phân hủy hoặc kém bền đi nên làm giảm tính chất cơ học của vật liệu.

Sự có mặt của sợi cotton cũng làm tăng mođun của vật liệu do đó làm tăng đáng kể độ cứng của vật liệu. Với thời gian xử lý khác nhau, mođun kéo của vật liệu thay đổi không nhiều và có xu hướng tăng nhẹ theo thời gian xử lý. Vật liệu PC với sợi xử lý 2 giờ có mođun kéo đạt 3,58 GPa, nghĩa là cao hơn 48% so với vật liệu không có sợi gia cường. Ngược lại, mođun uốn của vật liệu tăng dần theo thời gian xử lý và đạt giá trị lớn nhất tại thời gian xử lý là 2 giờ sau đó giảm nhẹ nếu tiếp tục kéo dài thời gian xử lý Mođun uốn đạt 6,48 GPa tăng 174,6% so với vật liệu không có sợi gia cường.

Điều này còn được khẳng định qua ảnh SEM chụp bề mặt phá hủy của vật liệu PC gia cường bằng sợi có thời gian xử lý kiềm khác nhau (hình 2.38).



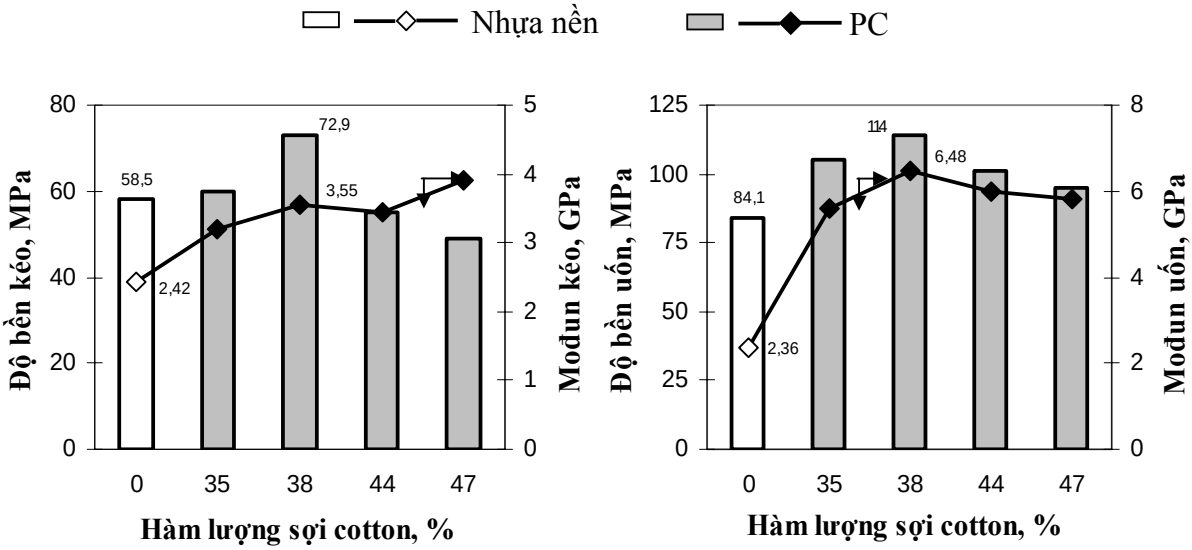
Hình 2.38. Ảnh SEM chụp bề mặt phá hủy của vật liệu PC

Qua ảnh SEM nhận thấy với thời gian xử lý ngắn (1 giờ) hoặc kéo dài (2,5÷3 giờ) liên kết sợi – nhựa nền không được chặt chẽ nên các sợi dễ bị kéo "tuột" ra dưới tác dụng của ngoại lực và để lại nhiều lỗ trống trên ảnh SEM. Với thời gian xử lý thích hợp (2 giờ), liên kết sợi – nhựa tương đối chặt chẽ nên dưới tác dụng của ngoại lực sợi bị đứt ra cùng với sự phá hủy mẫu do đó hầu như không quan sát thấy lỗ trống trên ảnh SEM. Điều này một lần nữa khẳng định thời gian xử lý tối ưu với sợi cotton luồng theo phương pháp này là 2 giờ.

b) Ảnh hưởng của hàm lượng sợi cotton đến tính chất của vật liệu

Chế tạo mẫu vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy – sợi cotton (xử lý kiềm 2 giờ) với hàm lượng sợi thay đổi từ 35÷47%. Mẫu sau thời gian để ổn định

tiến hành xác định tính chất của vật liệu. Kết quả đo tính chất cơ học của vật liệu trình bày ở hình 2.39.



Hình 2.39. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi cotton đến tính chất của vật liệu

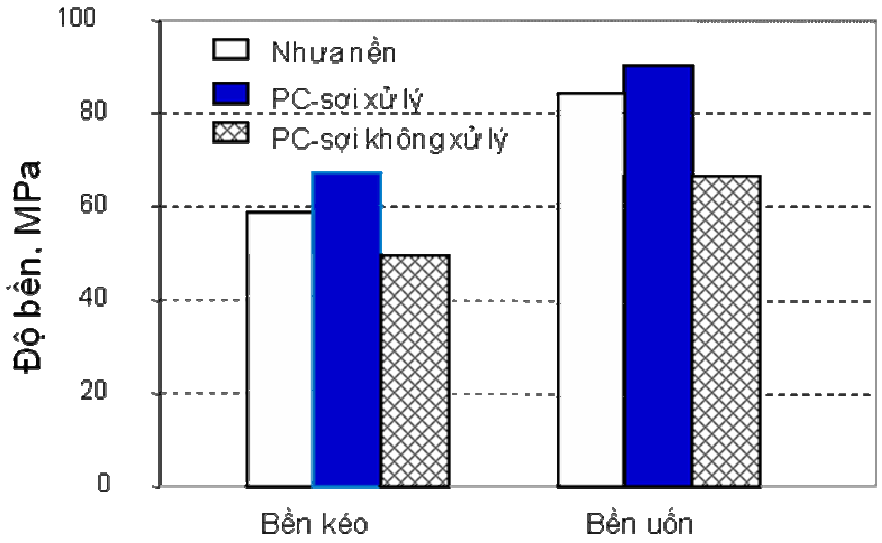
Sự có mặt của sợi cotton luồng làm thay đổi khá nhiều tính chất cơ học của vật liệu. Nhìn chung, độ bền uốn của vật liệu PC cao hơn vật liệu không có sợi gia cường. Cùng với sự tăng hàm lượng sợi độ bền uốn của vật liệu tăng và đạt giá trị lớn nhất tại hàm lượng sợi 38%. Độ bền kéo của vật liệu PC với các hàm lượng sợi khác nhau tuy không hoàn toàn cao hơn so với nhựa nền nhưng cũng đạt giá trị lớn nhất tại 38% sợi sau đó giảm mạnh với hàm lượng sợi lớn hơn. Cụ thể độ bền kéo đạt 72,9 MPa, tăng 25,7% và độ bền uốn đạt 114 MPa, tăng 35,6% so với vật liệu không có sợi gia cường. Điều này được giải thích là do ở hàm lượng sợi thích hợp (38%) thì sự phân bố sợi và nhựa là đồng đều nhất và liên kết sợi nhựa là chặt chẽ nhất nên vật liệu có tính chất cơ học cao nhất, còn ở hàm lượng sợi nhỏ hơn thì tính chất gia cường của sợi chưa được phát huy rõ rệt hoặc với hàm lượng sợi lớn hơn thì pha liên tục có thể không đủ để bao bọc và liên kết với pha gia cường dẫn đến giảm tính chất cơ học.

Cũng từ đồ thị nhận thấy, cùng với sự có mặt của sợi gia cường, modun kéo của vật liệu tăng không nhiều so với nhựa nền. Nhưng ngược lại, modun uốn lại tăng đáng kể và đạt giá trị lớn nhất 6,46 GPa tại hàm lượng sợi cotton luồng là 38%, nghĩa là tăng 174,6% so với hệ nhựa nền

Vật liệu epoxy - sợi ngắn

a) Ảnh hưởng của xử lý kiềm tới tính chất của vật liệu PC

Sử dụng sợi luồng ngắn ở dạng xử lý kiềm và không xử lý để chế tạo vật liệu PC với hàm lượng sợi 42% và tiến hành xác định tính chất của vật liệu. Kết quả đo tính chất cơ học của vật liệu trình bày ở hình 2.40.



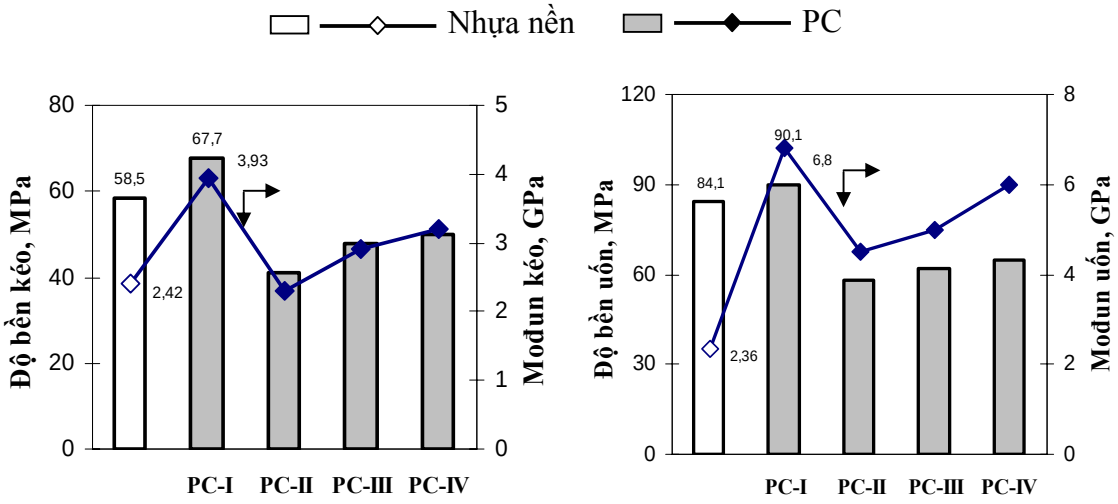
Hình 2.40. Ảnh hưởng của xử lý kiềm tới tính chất của vật liệu PC

Thành phần lignin và hemixenlulo trong luồng ảnh hưởng xấu đến khả năng bám dính giữa sợi và nhựa nền do đó sợi chưa xử lý hầu như không có tác dụng gia cường mà còn làm giảm tính chất cơ học của nền nhựa. Ngược lại, với sợi luồng xử lý do loại bỏ được hầu hết hemixenlulo, lignin và các tạp chất khác nên tác dụng gia cường tương đối rõ ràng và điều này được khẳng

định bởi độ bền của vật liệu PC gia cường bằng sợi luồng xử lý cao hơn hẳn so với bản thân nhựa nền.

b) Ảnh hưởng của đường kính sợi luồng ngắn tới tính chất cơ học của vật liệu

Tiến hành chế tạo mẫu vật liệu PC trên cơ sở nhựa epoxy – 42% sợi luồng ngắn với các loại từ I÷IV. Mẫu sau thời gian để ổn định tiến hành xác định tính chất của vật liệu. Kết quả đo tính chất cơ học trình bày ở hình 2.41.



Hình 2.41. Ảnh hưởng của kích thước sợi tới độ bền của vật liệu PC

Ghi chú:

PC-I-Vật liệu gia cường bằng sợi có đường kính trung bình 16-18 μm

PC-II-Vật liệu gia cường bằng sợi có đường kính trung bình 35-45 μm

PC-III-Vật liệu gia cường bằng sợi có đường kính trung bình 110-130 μm

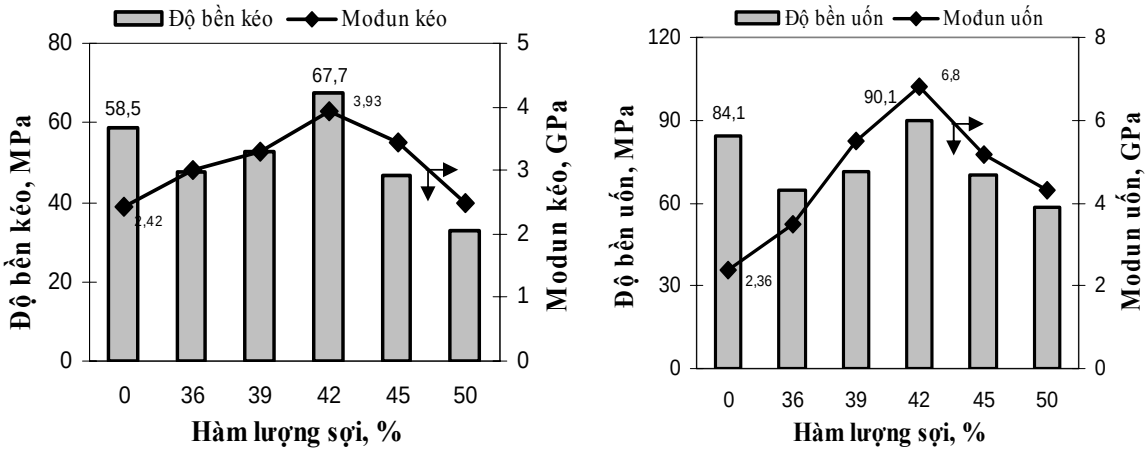
PC-IV-Vật liệu gia cường bằng sợi có đường kính trung bình 150-185 μm

Từ hình 2.41 nhận thấy, tính chất cơ học của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào kích thước của thành phần chất gia cường. Vật liệu PC – II, PC – III và PC – IV (được gia cường bằng các loại sợi có kích thước gần giống dạng vẩy) có độ bền cơ học không khác nhau nhiều và đều thấp hơn so với bản thân nền nhựa, điều này có nghĩa là tác dụng gia cường của sợi chưa được phát huy. Nhưng ngược lại, tác dụng gia cường lại được thể hiện rõ rệt với sợi có đường

kính trong khoảng 16÷18 μm. Điều này hoàn toàn được khẳng định bởi vật liệu PC gia cường bằng sợi loại I có độ bền cao hơn bản thân nhựa nền.

c) Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng ngắn tới tính chất cơ học của vật liệu PC.

Tính chất của vật liệu PC với hàm lượng sợi luồng ngắn ngắn thay đổi từ 36÷50% được thể hiện ở hình 2.42.



Hình 2.42. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi tới tính chất của vật liệu

Từ hình vẽ nhận thấy sự có mặt của sợi luồng làm thay đổi đáng kể tính chất cơ học của vật liệu. Với hàm lượng sợi nhỏ (36÷39%) hoặc hàm lượng sợi lớn (45÷50%), vật liệu PC có độ bền thấp hơn nhiều so với bản thân nhựa nền, điều này có nghĩa là sợi chỉ đóng vai trò như chất độn. Tuy nhiên với hàm lượng sợi thích hợp (42%) vật liệu có độ bền là lớn nhất và đồng thời cũng cao hơn so với nhựa nền. Cụ thể, độ bền kéo đạt 67,7 MPa, tăng 15% và độ bền uốn đạt 90,1 MPa, tăng 7% so với vật liệu không có sợi gia cường.

Cùng với sự tăng hàm lượng sợi modun của vật liệu tăng tới giá trị xác định sau đó lại giảm. Tại hàm lượng sợi 42% modun kéo đạt 3,93 GPa, tăng 62%, modun uốn đạt 6,8 GPa, tăng 188% so với vật liệu không có sợi gia cường.

* ***So sánh tính chất cơ học của hai loại vật liệu:***

Chế tạo mẫu vật liệu PC – sợi cotton luồng với thời gian xử lý sợi tối ưu là 2 giờ, hàm lượng sợi tối ưu là 38% và vật liệu PC – sợi luồng ngắn với kích thước sợi 16÷18 μm, hàm lượng sợi tối ưu 42%. Mẫu sau thời gian để ổn định tiến hành đo tính chất cơ học của vật liệu với kết quả trình bày ở bảng 2.15.

Bảng 4.2. Tính chất cơ học của hai loại vật liệu PC.

Vật liệu PC	Độ bền kéo, MPa	Mođun kéo, GPa	Độ bền uốn, MPa	Mođun uốn, GPa
Sợi cotton luồng	72,9	3,55	114,0	6,48
Sợi luồng ngắn	67,7	3,93	90,1	6,80

Từ bảng 2.15 nhận thấy nhìn chung cả độ bền kéo và độ bền uốn của vật liệu PC – sợi cotton luồng đều cao hơn của vật

liệu PC – sợi luồng ngắn, nhưng ngược lại cả mođun kéo và uốn của nó lại thấp hơn của vật liệu PC – sợi luồng ngắn.

Tính chất nhiệt của sợi và vật liệu

a. Tính chất chịu nhiệt của sợi cotton và vật liệu PC – sợi cotton

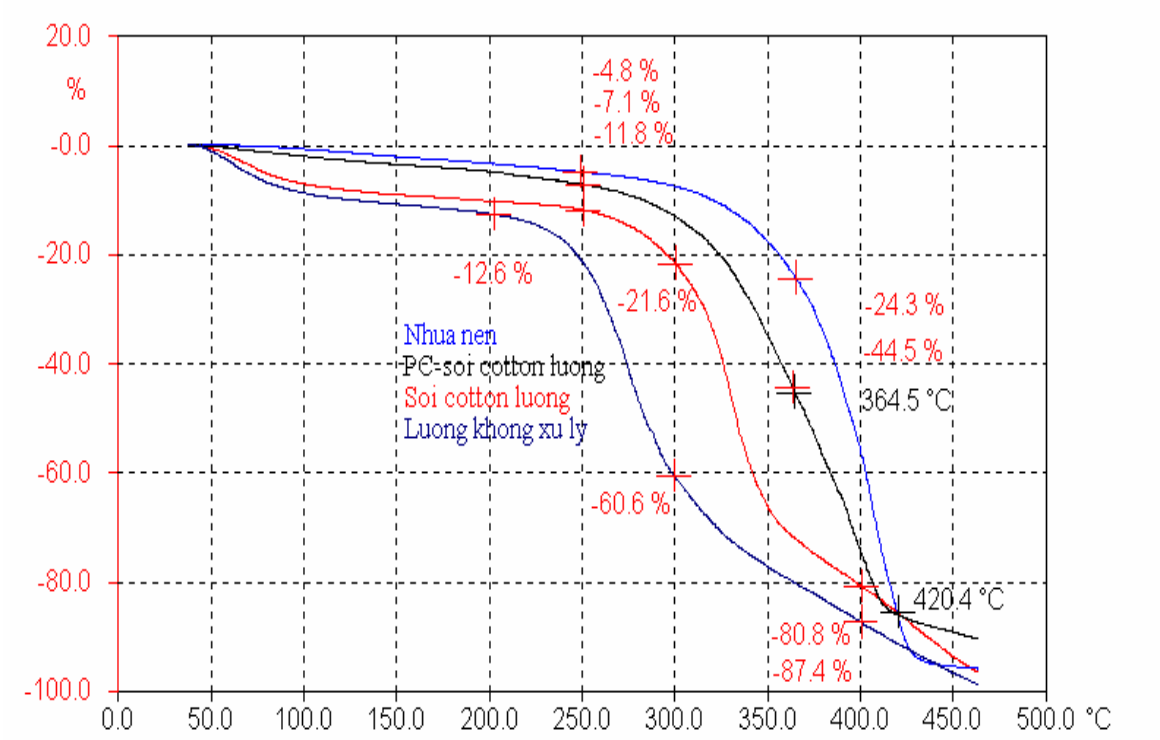
Độ bền nhiệt của sợi tự nhiên nói chung và của sợi tre – luồng nói riêng đóng vai trò hết sức quan trọng trong sự phát triển vật liệu PC sợi thực vật. Tương quan giữa nhiệt độ phân hủy sợi và nhiệt độ đóng rắn của hệ nền là yếu tố cần quan tâm. Sự ổn định nhiệt của sợi được nghiên cứu thông qua phân tích nhiệt khối lượng TGA. Theo kết quả phân tích này, sự phân hủy nhiệt của sợi bao gồm hai giai đoạn: giai đoạn nhiệt độ thấp (giai đoạn 1) và giai đoạn nhiệt độ cao (giai đoạn 2). Giai đoạn 1 gắn liền với sự phân hủy của hemixenlulo là chủ yếu, ngoài ra còn có cả lignin. Giai đoạn 2 chủ yếu lại là sự phân hủy của lignin và sau đó là xenlulo [5].

Với kết quả phân tích TGA của sợi cotton luồng (hình 2.43) cũng vậy, ở nhiệt độ dưới 150^{o}C độ tổn hao khối lượng chủ yếu là do sự bay hơi ẩm và sự giảm khối lượng của sợi luồng và sợi cotton sai khác nhau không nhiều. Nhưng nhiệt độ trên 150^{o}C hemixenlulo bị phân hủy, nhiệt độ càng tăng lượng hemixenlulo bị phân hủy càng nhiều và ngoài ra còn có cả sự phân hủy của lignin. Nhiệt độ cận trên của giai đoạn này là 200^{o}C với sợi luồng và 250^{o}C với sợi cotton luồng. Không những thế, độ giảm khối lượng của sợi cotton luồng lại nhiệt độ này là 11,9% và vẫn nhỏ hơn độ giảm khối lượng của sợi luồng tại 200^{o}C (12,6%). Điều này có nghĩa là xử lý kiềm không những mở rộng nhiệt độ cận trên của giai đoạn 1 mà còn làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu. Với nhiệt độ cao hơn 250^{o}C có sự chênh lệch rất lớn về độ tổn hao khối lượng giữa bản thân sợi luồng và sợi cotton luồng. Ví dụ tại 300^{o}C độ tổn hao khối lượng của luồng là 60,7% trong khi sợi cotton luồng chỉ có 21,7%. Ở khoảng nhiệt độ này sự suy giảm khối lượng chủ yếu là do lignin và một phần xenlulo phân hủy, mà quá trình xử lý kiềm đã loại bỏ được phần lớn hemixenlulo và lignin do đó làm tăng hàm lượng xenlulo trong sợi cotton, điều này lý giải cho sự tổn hao khối lượng của sợi cotton luồng nhỏ hơn rất nhiều so với bản thân sợi luồng. Cũng giống như ở khoảng nhiệt độ trước, xử lý kiềm cũng làm mở rộng nhiệt độ cận trên của giai đoạn 2 từ 300^{o}C tới 350^{o}C. Khi nhiệt độ cao hơn 350^{o}C lignin hầu như không còn và sự suy giảm khối lượng được quyết định bởi sự phân hủy của xenlulo do đó độ chênh lệch về sự suy giảm khối lượng giữa hai sợi là không lớn.

Cũng từ biểu đồ phân tích TGA nhận thấy, ở nhiệt độ thấp hơn 250^{o}C sự suy giảm của bản thân nhựa nền và vật liệu PC sai lệch nhau không nhiều. Tuy nhiên, trên nhiệt độ này do có sự phân hủy mạnh của các thành phần trong sợi gia cường nên sự chênh lệch về độ suy giảm khối lượng giữa chúng càng rõ rệt. Tại 364^{o}C, độ tổn hao khối lượng của vật liệu PC là 44,4% nghĩa

là lớn gần gấp hai lần độ tổn hao khối lượng của nhựa nền (24,3%). Trên khoảng nhiệt độ này, các thành phần của sợi gia cường càng trở nên ít (vì chúng đã bị phân hủy) do đó mức độ chênh lệch về độ tổn hao khối lượng giữa nhựa nền và vật liệu PC càng trở nên nhỏ.

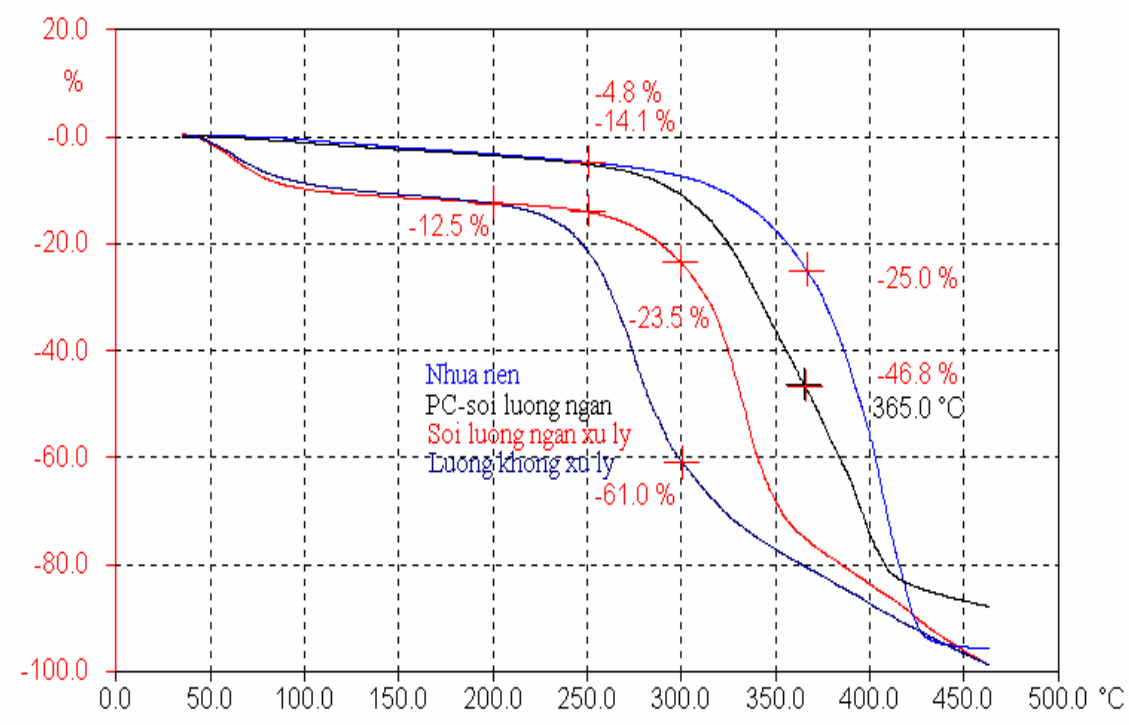
Như vậy, xử lý kiềm đã làm tăng độ bền nhiệt của sợi cotton luồng. Độ bền nhiệt của vật liệu PC tuy nhỏ hơn bản thân nhựa nền nhưng vẫn lớn hơn nhiều so với sợi cotton luồng.



Hình 2.43. Biểu đồ phân tích TGA compozit sợi cotton luồng

b. Tính chất nhiệt của sợi luồng ngắn và vật liệu PC sợi luồng ngắn

Cũng giống như với sợi cotton và vật liệu PC – sợi cotton độ bền nhiệt của sợi luồng ngắn và vật liệu PC – sợi luồng ngắn cũng được nghiên cứu thông qua phân tích nhiệt TGA. Kết quả phân tích trình bày ở hình 2.446.



Hình 2.44. Biểu đồ phân tích TGA compozit sợi luồng ngắn

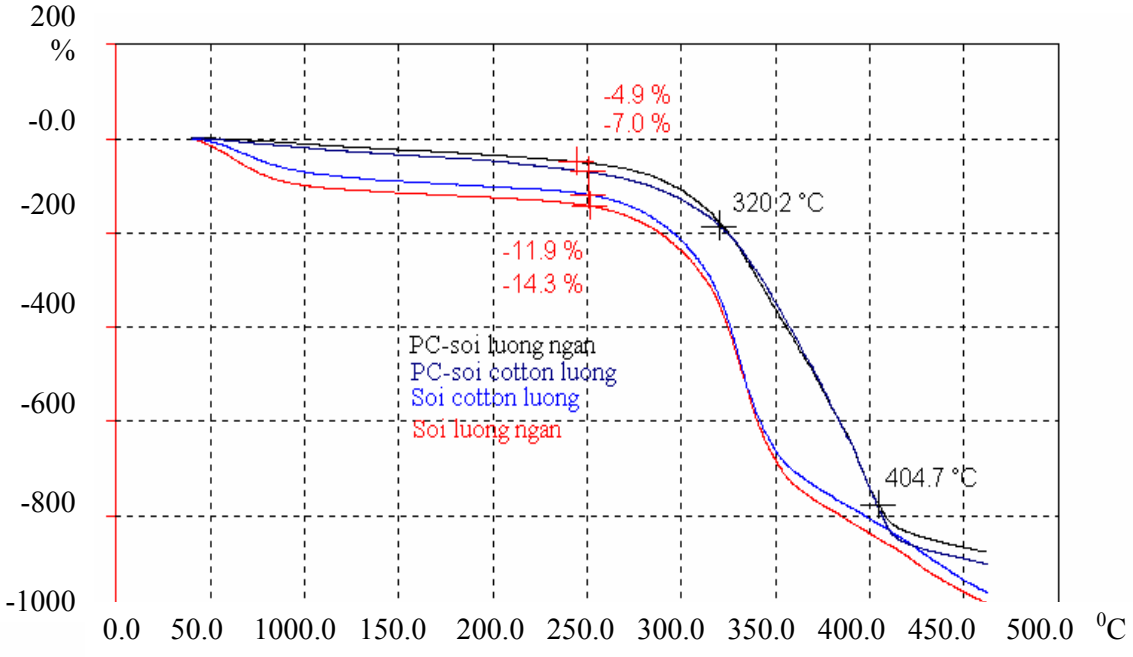
Từ hình 4.16 nhận thấy, với nhiệt độ dưới 200^{o}C độ suy giảm khối lượng của sợi luồng ngắn xử lý và không xử lý như nhau. Nhưng với nhiệt độ cao hơn độ tổn hao khối lượng của sợi luồng ngắn xử lý nhỏ hơn nhiều so với của sợi luồng ngắn không xử lý, điều này chứng tỏ xử lý kiềm làm tăng độ bền nhiệt của sợi và cũng mở rộng nhiệt độ cận trên của giai đoạn 1 (từ 200^{o}C đến 250^{o}C) và giai đoạn 2 (từ 300^{o}C đến 350^{o}C). Tương tự như với sợi cotton luồng, độ bền nhiệt của vật liệu PC – sợi luồng ngắn tuy kém hơn bản thân nhựa nền nhưng vẫn lớn hơn nhiều so với sợi luồng ngắn. Điều này được thể hiện rất rõ bởi các số liệu về độ suy giảm của sợi và của vật liệu hình 4.16.

c. So sánh tính chất nhiệt của hai loại sợi, hai loại vật liệu PC.

Dựa vào kết quả phân tích TGA (hình 2.45) tiến hành so sánh tính chất nhiệt của hai loại sợi và hai loại vật liệu. Nhìn chung độ tổn hao khối lượng của sợi cotton và sợi luồng ngắn sai khác nhau không nhiều trong đó độ suy giảm khối lượng của sợi luồng ngắn lớn hơn của sợi cotton một chút. Ví dụ tại

250^{o}C độ tổn hao khối lượng của sợi luồng ngắn là 14,1% còn của sợi cotton luồng là 11,9%. Điều này có nghĩa là sợi luồng ngắn kém bền nhiệt hơn sợi cotton.

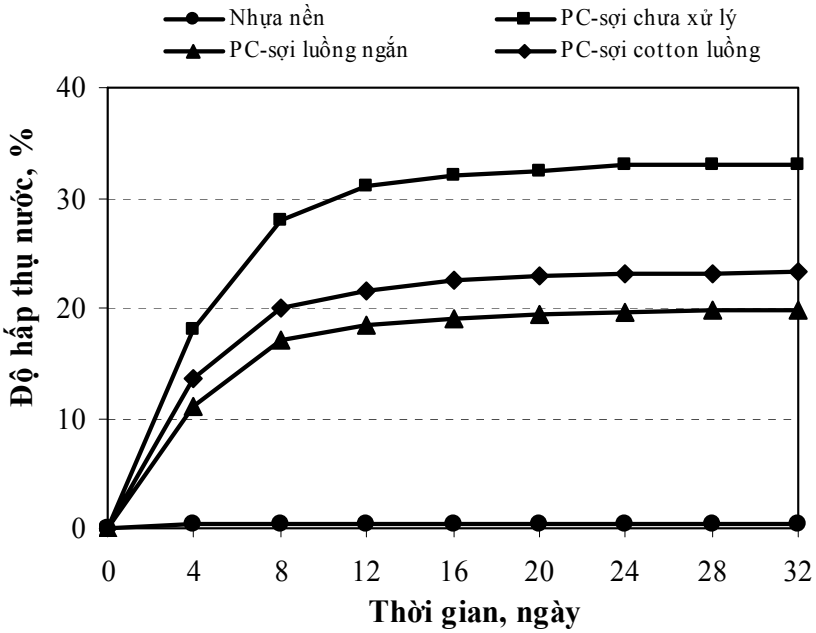
Cũng giống với sợi độ suy giảm khối lượng của hai vật liệu PC sai khác nhau không nhiều với khoảng nhiệt độ dưới 320^{o}C, trong đó độ suy giảm khối lượng của vật liệu PC – sợi luồng ngắn nhỏ hơn của vật liệu PC – sợi cotton một chút. Ví dụ tại 250^{o}C độ tổn hao khối lượng của vật liệu PC – sợi luồng ngắn là 4,8% còn của vật liệu PC – sợi cotton là 7,1%. Tuy nhiên với nhiệt độ 320^{o}C tới 405^{o}C độ tổn hao khối lượng như nhau. Điều này chứng tỏ hai loại vật liệu có độ bền nhiệt tương đương nhau.



Hình 2.45. Biểu đồ phân tích TGA của hai loại vật liệu

Độ hấp thụ nước, hệ số khuếch tán và tính chất của vật liệu

Tiến hành chế tạo mẫu theo tiêu chuẩn sau đó ngâm trong môi trường nước. Kết quả xác định độ hấp thụ nước trình bày ở hình 2.46.



Hình 2.46. Độ hấp thụ nước của vật liệu

Ở điều kiện nhiệt độ thường các đoạn của phân tử polyme không linh động nên đã cản trở chuyển động tịnh tiến tự do của các phân tử nước [34] do vậy khi ngâm trong môi trường nước độ hấp thụ nước của nhựa nền là rất nhỏ. Tuy nhiên, với sự có mặt của sợi luồng cấu trúc vật liệu thay đổi và có thể sẽ tồn tại các vi lỗ trống cục bộ. Chính vì vậy các phân tử nước dễ dàng thâm nhập vào, thêm nữa bản thân sợi luồng cũng rất ưa nước vì vậy độ hấp thụ nước của vật liệu PC – sợi luồng lớn hơn nhiều so với bản thân nhựa nền. Đồng thời, khả năng bám dính giữa nhựa nền với sợi luồng xử lý lớn hơn nhiều so với sợi luồng không xử lý nên mật độ các vi lỗ trống trong vật liệu PC – sợi xử lý sẽ nhỏ hơn trong vật liệu PC – sợi chưa xử lý. Ngoài ra, bản thân sợi chưa xử lý ưa nước hơn sợi xử lý và do đó độ hấp thụ nước của vật liệu PC – sợi xử lý sẽ nhỏ hơn trong vật liệu PC – sợi chưa xử lý. Độ hấp thụ nước của vật liệu PC tăng rất nhanh trong khoảng 12 ngày đầu sau đó độ tăng giảm dần. Sau 32 ngày ngâm độ hấp thụ nước của vật liệu PC – sợi chưa xử lý

là 33,02% còn của vật liệu PC – sợi xử lý chỉ là 23,60% (sợi cotton luồng) và 19,76% (sợi luồng ngắn).

Từ độ hấp thụ nước của vật liệu theo thời gian sẽ tính ra hệ số khuếch tán của nước trong vật liệu. Kết quả tính hệ số khuếch tán D được trình bày ở bảng 2.16

Bảng 2.16. Hệ số khuếch tán nước của vật liệu

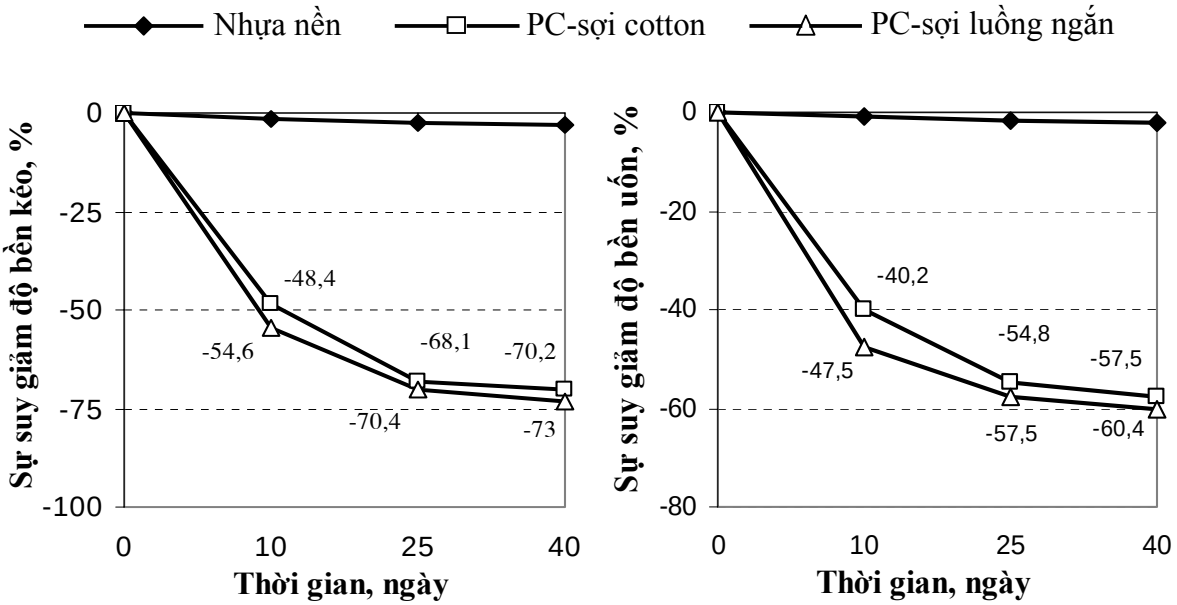
Vật liệu	$\sum_{i=1}^{n} \tau_i^2$	$\mathbf{Q_{max}}$	**λ**	**D.10^9, cm^2/s**
Nhựa nền	1.880.064	0,475	0,0041	4,62
PC – sợi luồng ngắn		19,792	0,0072	7,57
PC – sợi cotton luồng		23,466	0,0065	7,89
PC – sợi không xử lý		33,264	0,0232	23,67

Cũng giống với độ hấp thụ nước, sự có mặt của sợi luồng đã làm tăng đáng kể hệ số khuếch tán nước của vật liệu. Hệ số khuếch tán nước của vật liệu PC – sợi không xử lý lớn hơn gấp 3 lần so với vật liệu PC – sợi luồng ngắn và PC – sợi cotton luồng. Điều này có nghĩa là độ bền trong môi trường nước của vật liệu PC – sợi đã xử lý tuy kém hơn bản thân nhựa nền nhưng vẫn lớn hơn nhiều so với vật liệu PC gia cường bằng sợi không xử lý.

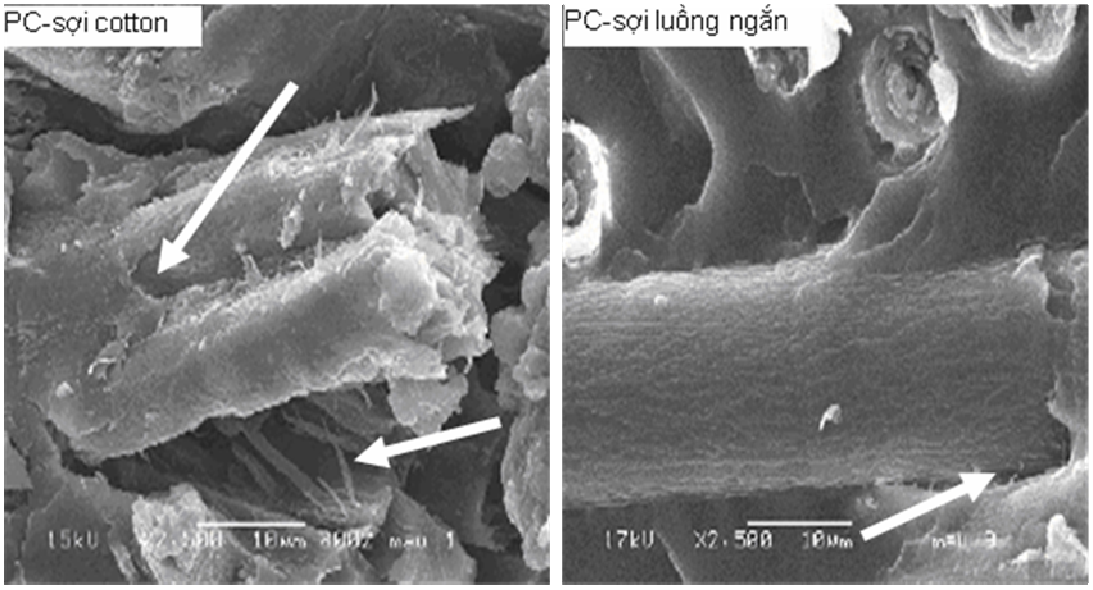
Cùng với sự tăng khối lượng là sự suy giảm độ bền của vật liệu. Kết quả về sự suy giảm tính chất cơ học của vật liệu trình bày ở hình 2.47.

Do độ hấp thụ nước của nhựa nền rất nhỏ nên độ bền của mẫu sau khi ngâm trong nước hầu như không giảm. Ngược lại, độ bền của vật liệu PC – sợi luồng giảm mạnh trong 10 ngày đầu sau đó mức độ suy giảm dần. Nhìn chung cả độ bền uốn và độ bền kéo của vật liệu PC – sợi cotton giảm mạnh hơn so với vật liệu PC – sợi luồng ngắn, sự chênh lệch này thể hiện rõ rệt ở

những ngày ngâm đầu. Sau 40 ngày ngâm, độ bền kéo của vậtl iệu giảm 70,2 ÷ 73% và độ bền uốn cũng giảm 57,5 ÷ 60,4%.



Hình 2.47. Sự suy giảm độ bền của vật liệu



Hình 2.48. Ảnh SEM chụp bề mặt phá hủy kéo của vật liệu PC - sợi cotton sau khi ngâm trong nước

Không chỉ các phân tử nước hấp thụ vào các vi lỗ trống của vật liệu PC mà bản thân sợi luồng tuy đã xử lý kiềm nhưng vẫn hấp thụ ẩm nhất là trong môi trường nước. Do đó, các phần sợi luồng không được bao bọc bởi nhựa nền trong vật liệu sẽ trương lên, trở lên "xơ" và thô hơn và vật liệu càng trở nên "xốp" hơn chính vì vậy độ bền của vật liệu giảm. Điều này được thể hiện rất rõ trên hình 2.48.

2.4.3. Nghiên cứu vật liệu ép nóng trong khuôn(BMC) từ sợi luồng ngắn và sợi thủy tinh.

Vật liệu BMC được chế tạo từ các thành phần sau:

- Nhựa polyeste không no (PEKN): 30 pkl.
- Bột $CaCO_3$: 30 pkl
- Sợi thủy tinh: 40 pkl

Và một số phụ gia khác (DCP, chất chống tạo bọt v.v…) với hàm lượng nhỏ.

Trong đề tài này, đã tiến hành nghiên cứu khả năng thay thế một phần sợi thủy tinh bằng sợi luồng ngắn để chế tạo vật liệu BMC.

Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng đến tính chất vật liệu BMC.

Để chế tạo vật liệu BMC lai tạo, hàm lượng sợi luồng được sử dụng từ 20-50 pkl. so với 100pkl. sợi trong vật liệu. Trong bảng 2.17 là tính chất của vật liệu lai tạo sợi tre - thủy tinh. Để so sánh, trong bảng cũng đưa số liệu về tính chất của vật liệu 100% sợi thủy tinh và 100% sợi luồng.

Bảng 2.17 . Ảnh hưởng của hàm lượng sợi luồng đến tính chất vật liệu BMC luồng - thủy tinh

Tỷ lệ sợi luồng/sợi thủy tinh	Khối lượng riêng, g/cm^3	Độ bền kéo, MPa	Độ bền uốn, MPa	Độ bền va đập, KJ/m^2
100/0	1,46	18,5	47,2	2,83
50/50	1,57	18,1	47,0	2,14
40/60	1,61	18,2	51,0	2,47
30/70	1,69	18,7	53,7	3,10
20/80	1,82	16,1	50,2	2,63
0/100	2,13	22,9	63,8	2,43

Từ bảng trên nhận thấy khi đưa sợi luồng vào thay thế sợi thủy tinh thì độ bền kéo và độ bền uốn đều giảm ngay từ khi lượng sợi luồng thấp (20% tổng lượng sợi). Tiếp tục tăng lượng sợi luồng tới 50% tốc độ giảm độ bền là không đáng kể. Trái lại, độ bền va đập của vật liệu lại gần như không đổi khi đưa sợi luồng vào. Thậm chí ở hàm lượng sợi luồng/ thủy tinh là 30/70 độ bền va đập còn cao hơn so với vật liệu sợi thủy tinh tới 27%.

Như vậy có thể thấy rằng, trong những trường hợp không có yêu cầu quá cao về độ bền kéo và uốn, hoàn toàn có thể thay thế một phần sợi thủy tinh bằng sợi luồng ngắn với tỷ lệ từ 30/70 đến 50/50. Độ bền va đập của vật liệu khi đó còn cao hơn của vật liệu sợi thủy tinh, đặc biệt ở tỷ lệ 30/70.

Ảnh hưởng của kích thước sợi luồng đến tính chất vật liệu

Chiều dài sợi có ảnh hưởng lớn đến tính chất vật liệu BMC. Trong các nghiên cứu trước đây đã xác định sợi thủy tinh có độ dài khoảng 2-5 mm cho vật liệu có độ bền cao nhất. Vì vậy ở đây sẽ xét ảnh hưởng của độ dài sợi

luồng đến vật liệu BMC lai tạo. Tỷ lệ sợi luồng/sợi thủy tinh được chọn là 30/70, độ dài sợi thủy tinh 2-5 mm. Các kết quả được trình bảy trong bảng 2.18.

Bảng 2.18. Ảnh hưởng của độ dài sợi luồng đến tính chất vật liệu BMC luồng - thủy tinh

Độ dài sợi, mm	Độ bền kéo, MPa	Độ bền uốn, MPa	Đến bền va đập, KJ/m^2
< 2	15,7	47	2,65
2-5	17,7	53,7	3,10
5-8	22,0	65,3	3,30

Kết quả cho thấy sợi luồng có kích thước 5-8 mm sẽ cho vật liệu với độ bền cao nhất. Độ dài sợi tăng dẫn đến các chỉ số độ bền cũng tăng, tuy nhiên nếu tiếp tục tăng độ dài sợi sẽ ảnh hưởng đến khả năng chảy trong những trường hợp khuôn phức tạp. Mặt khác, độ dài sợi lớn hơn 10mm sẽ thích hợp cho việc chế tạo các loại prepreg dạng tấm hơn là vật liệu BMC.

Ảnh hưởng của áp suất ép đến tính chất của vật liệu BMC.

Lực ép có ảnh hưởng đáng kể đến độ chặt khít của vật liệu ép nóng trong khuôn, từ đó có ảnh hưởng đến tính chất, đặc biệt là tính chất cơ học của vật liệu.

Trong bảng 2.19 là kết quả đo một số tính chất cơ học của vật liệu BMC với tỷ lệ nhựa PEKN/bột $CaCO_3$/sợi lai tạo là 30/30/40. Tỷ lệ sợi tre/sợi thủy tinh trong thành phần sợi lai tạo là 30/70.

Bảng 2.19. Ảnh hưởng của áp suất ép đến tính chất vật liệu BMC luồng - thủy tinh.

Áp suất, kgf/cm^2	Độ bền kéo, MPa	Độ bền uốn, MPa	Đến bền va đập, KJ/m^2
15,5	18,7	53,7	2,7
23,2	18,5	55,3	2,8
30,1	20,7	72,0	3,1
38,7	19,7	51,5	2,6

Kết quả trong bảng 2.19 cho thấy ban đầu, khi áp suất ép tăng thì các chỉ tiêu cơ học cũng tăng và đạt giá trị lớn nhất ở áp suất khoảng 30 kgf/cm$^{2.}$ Tiếp tục tăng áp suất đến khoảng 40kgf/cm^2 sẽ làm độ bền giảm đi một chút, có thể là do một phần nhựa bị ép ra khỏi khuôn.

Khả năng chịu nước của vật liệu BMC luồng - thủy tinh.

Quá trình khuếch tán của nước vào vật liệu BMC có thể theo cơ chế khuếch tán qua bề mặt nhựa, qua các vết nứt tế vi (co ngót hoặc khuyết tật gia công) hoặc mao dẫn theo sợi cốt và bề mặt phân chia pha nhựa cốt.

Khả năng chịu nước của vật liệu được đánh giá qua mức độ thay đổi khối lượng vật liệu khi ngâm trong nước. Kết quả trình bày trong bảng 2.20. Để so sánh, đã sử dụng ba loại vật liệu là BMC cốt sợi thủy tinh, BMC cốt sợi luồng và BMC lai tạo luồng - thủy tinh.

Bảng 2.20. Mức độ thay đổi khối lượng vật liệu BMC khi ngâm nước (% khối lượng)

Thời gian ngâm, ngày	BMC cốt sợi thủy tinh	BMC cốt sợi luồng	BMC lai tạo luồng - thủy tinh
5	+0,57	+6,25	+2,84
10	+0,74	+7,72	+3,44

Ghi chú: + tăng khối lượng

Kết quả trên bảng cho thấy:

– Độ hút nước tăng lên khi hàm lượng sợi luồng tăng, chứng tỏ cơ chế hút nước bằng mao dẫn là chủ yếu.

– Mức độ hút nước tăng mạnh trong mấy ngày đầu. Sau đó, mức độ hút nước tăng rất chậm, có thể là do sợi luồng đã hút nước đến bão hòa.

Trong bảng 2.21 là sự thay đổi tính chất cơ học của vật liệu BMC luồng - thủy tinh sau khi ngâm 10 ngày trong nước.

Bảng 2.21. Sự thay đổi tính chất vật liệu BMC luồng - thủy tinh sau khi ngâm nước 10 ngày

STT	Tính chất	Trước khi ngâm nước	Sau khi ngâm 10 ngày	Mức độ thay đổi, %
1.	Độ bền kéo, MPa	19,2	17,0	-11,5
2.	Độ bền uốn, MPa	70,0	41,3	-41,0
3.	Độ bền va đập, KJ/m^2	3,3	3,3	-

Có thể thấy rằng, độ bền kéo và uốn của vật liệu giảm khi ngâm nước, đặc biệt độ bền uốn giảm tới 41%. Trong khi đó, độ bền va đập không thay đổi. Điều này có thể là do sợi luồng khi hút nước trở nên dẻo và dai hơn, do đó bù trừ được cho sự giảm độ va đập do tách lớp nhựa - sợi.

2.5. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TỪ MAT LUỒNG

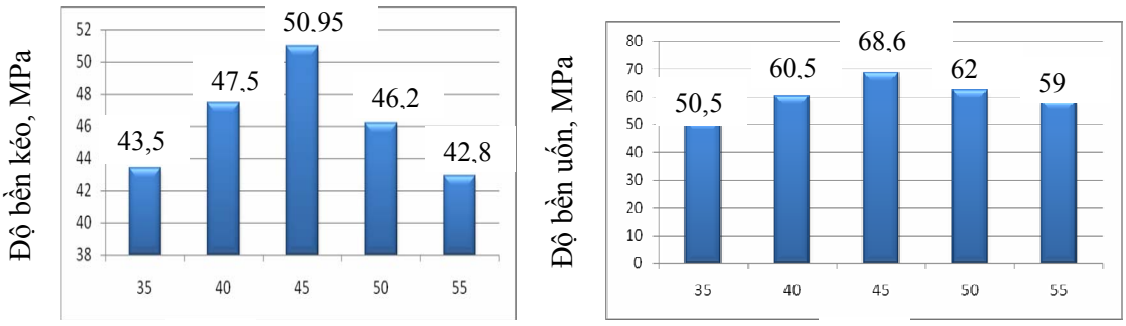
2.5.1. Nghiên cứu chế tạo compozit PP - Luồng.

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng mat tre đến tính chất cơ học của vật liệu PC.

Trong vật liệu PC, nhựa nền có vai trò liên kết các sợi gia cường lại với nhau. Dưới tác dụng của lực phá huỷ, nhựa nền đóng vai trò tiếp nhận ứng suất sau đó truyền ứng suất lên sợi gia cường. Tuy nhiên, tính năng gia cường của sợi đạt hiệu quả cao nhất khi tỷ lệ giữa sợi và nhựa nền đạt giá trị tối ưu. Do đó, việc khảo sát tìm ra hàm lượng mat luồng tối ưu là rất quan trọng.

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng mat luồng đến tính chất cơ học của vật liệu PC, đã tiến hành chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa nền PP trộn hợp với 6% chất trợ tương hợp MAPP với hàm lượng mat thay đổi từ 35% đến 55% ở áp lực 40kg/cm^2 và nhiệt độ gia công 190^{0}C, gia nhiệt trong 30 phút, thời gian ép 30 phút sau đó để khuôn nguội tự nhiên đến 80^{0}C.

Ảnh hưởng của hàm lượng mat đến tính chất cơ học của vật liệu PC trên cơ sở nhựa PP gia cường bằng mat luồng được trình bày ở hình 2.49.



Hình 2.49. Ảnh hưởng của hàm lượng mat tre đến độ bền kéo (a) và độ bền uốn (b) của vật liệu PC.

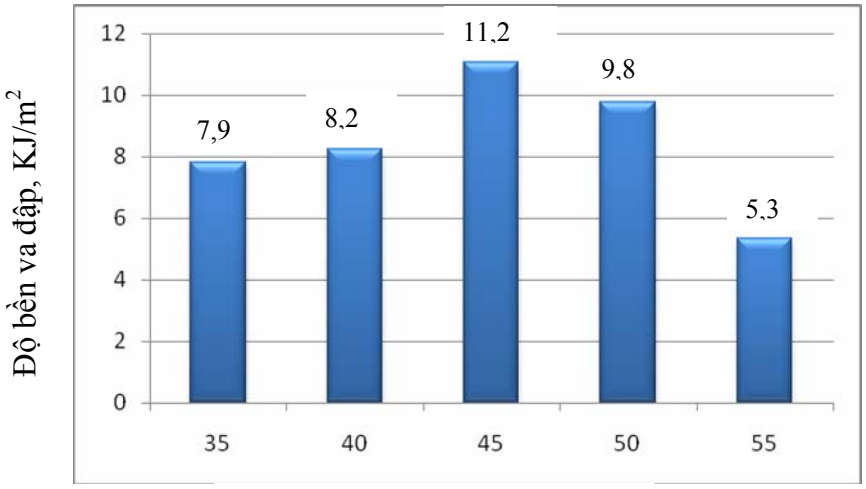
Từ kết quả trên hình 2.49 a cho thấy, khi hàm lượng mat tăng. Độ bền kéo của vật liệu PC trên cơ sở nhựa PP gia cường bằng mat tăng. Độ bền kéo của vật liệu đạt giá trị lớn nhất (50,95MPa) khi hàm lượng mat là 45% .

Tuy nhiên, khi hàm lượng mat luồng lớn hơn 45%, lúc đó lượng mat quá nhiều dẫn đến việc nhựa nền không đủ bao phủ. Vì vậy một phần sợi không được thấm nhựa tạo nên các khuyết tật trong vật liệu làm cho độ bền của vật liệu giảm xuống.

Chúng ta cũng nhận được kết quả tương tự khi nghiên cứu khảo sát độ bền uốn của vật liệu PC (hình 2.49 b).

Theo hình 2.49 b, với hàm lượng mat 45% độ bền uốn của vật liệu PC cũng đạt giá trị lớn nhất 68,57 MPa.

Độ bền va đập của vật liệu PC cũng có cùng xu hướng như độ bền kéo và độ bền uốn (hình 2.50).



Hình 2.50. Ảnh hưởng của hàm lượng mat tre đến độ bền va đập của vật liệu PC.

Khi hàm lượng mat tăng từ 35% đến 45%, độ bền va đập tăng. Nhưng khi hàm lượng mat lớn hơn 45% thì độ bền va đập lại giảm. Khi vật liệu PC

có hàm lượng mat phù hợp, nhựa nền thấm ướt toàn bộ sợi thì khả năng hấp thụ năng lượng phá hủy mẫu vật liệu tăng do đó độ bền va đập tăng.

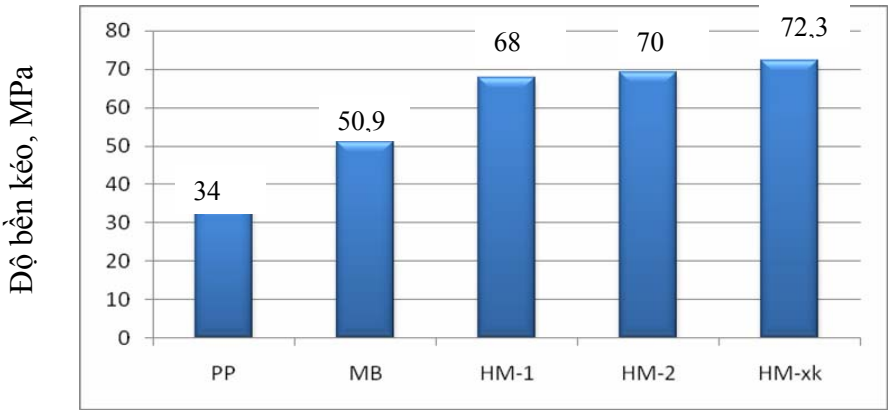
Trên cơ sở các số liệu nhận được, hàm lượng mat được lựa chọn là 45% cho các khảo sát tiếp theo.

Ảnh hưởng của kiểu lai tạo mat luồng với mat thuỷ tinh đến tính chất cơ học của vật liệu PC.

Nhằm tăng khả năng chống ẩm của vật liệu PC gia cường bằng sợi thực vật và giảm giá thành của vật liệu PC gia cường bằng sợi thủy tinh, đã tiến hành lai tạo sợi thực vật với sợi thủy tinh để gia cường cho vật liệu PC. Tuy nhiên, kiểu lai tạo có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất cơ học của vật liệu PC.

Hình 2.51 biểu diễn độ bền kéo của vật liệu PC gia cường bằng mat luồng lai tạo mat thủy tinh với các kiểu lai tạo: vỏ cốt 1 lớp, vỏ cốt 2 lớp và xen kẽ với hàm lượng sợi gia cường là 45% và 6% MAPP.

Độ bền kéo của vật liệu PC lai tạo tăng đáng kể so với vật liệu PC chỉ gia cường bằng mat tre. Trong đó, kiểu lai tạo xen kẽ cho vật liệu có độ bền kéo cao nhất 72,33 MPa gấp khoảng 130% so với PP, và 45% so với vật liệu PC không lai tạo.



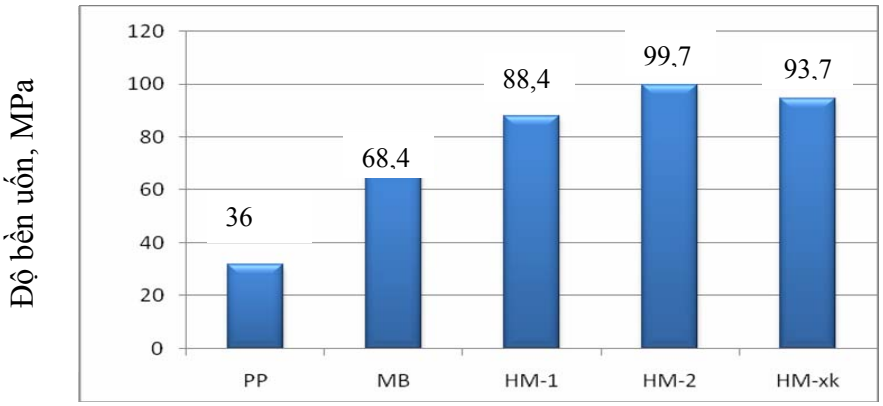
Hình 2.51. Ảnh hưởng của phương pháp lai tạo đến độ bền kéo của vật liệu PC

Ghi chú: MB – compozit mat luồng

HM1, HM2 – compozit lai tạo mat luồng - thủy tinh cấu trúc vỏ-cốt 1 lớp và 2 lớp

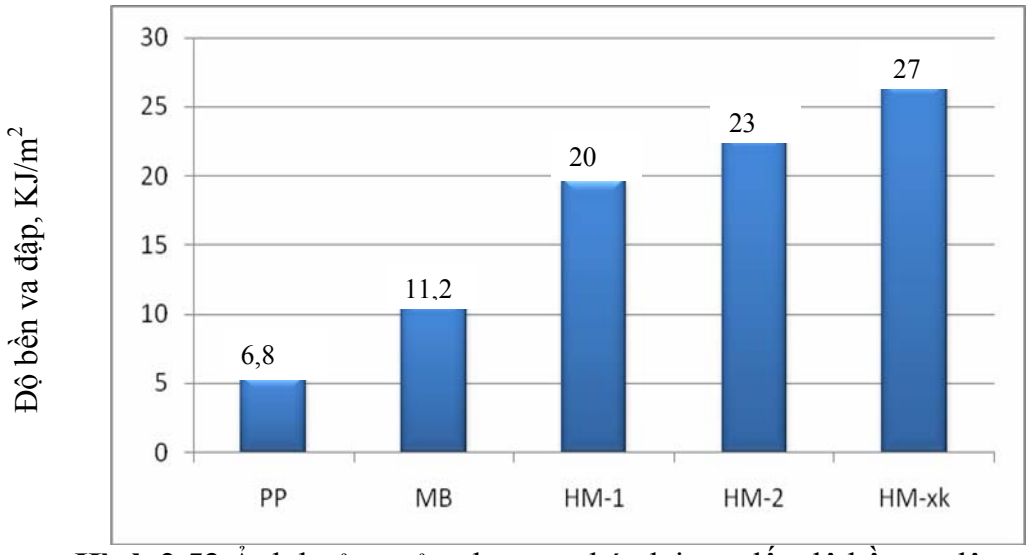
HM_{XK} – Compozit lai tạo mat luồng - thủy tinh cấu trúc xen kẽ.

Độ bền uốn của vật liệu PC trên cơ sở nhựa PP gia cường bằng mat luồng lai tạo mat thủy tinh tăng đáng kể so với vật liệu PC chỉ gia cường bằng mat luồng. Đối với từng kiểu lai tạo, giá trị của độ bền uốn cũng khác nhau. Độ bền uốn của vật liệu PC được chế tạo theo kiểu vỏ cốt 2 lớp lớn nhất đạt 99,73 MPa, tăng 45% so với vật liệu không lai tạo và 214% so với PP. (Hình 2.52)



Hình 2.52. Ảnh hưởng của phương pháp lai tạo đến độ bền uốn của vật liệu PC

Độ bền va đập của vật liệu PC lai tạo cũng tăng đáng kể so với vật liệu PC gia cường bằng mat luồng. Khi hàm lượng mat thủy tinh tăng, độ bền va đập của vật liệu tăng. Độ bền va đập của mẫu vật liệu lai tạo kiểu xen kẽ cao nhất, cao gấp gần 4 lần so với PP, gấp gần 2,5 lần so với mẫu vật liệu không lai tạo. (hình 2.53)



Hình 2.53 Ảnh hưởng của phương pháp lai tạo đến độ bền va đập của vật liệu PC

Tính chất cơ học của mẫu vật liệu lai tạo kiểu vỏ cốt hai lớp và xen kẽ cao hơn tính chất cơ học của mẫu vật liệu lai tạo kiểu vỏ cốt 1 lớp. Các mẫu này có tỷ trọng cao hơn so với mẫu vật liệu lai tạo vỏ cốt 1 lớp từ 3 ÷ 3,5%. Ngoài ra, vấn đề về giá thành và các yêu cầu đặc tính kỹ thuật của sản phẩm sẽ ảnh hưởng đến việc lựa chọn kiểu lai tạo khi gia công các sản phẩm.

Khảo sát khả năng chịu nước của vật liệu PC mat luồng và vật liệu lai tạo với mat thuỷ tinh.

Khả năng chịu nước và chịu ẩm của vật liệu là tính chất sử dụng quan trọng của hệ vật liệu trên.

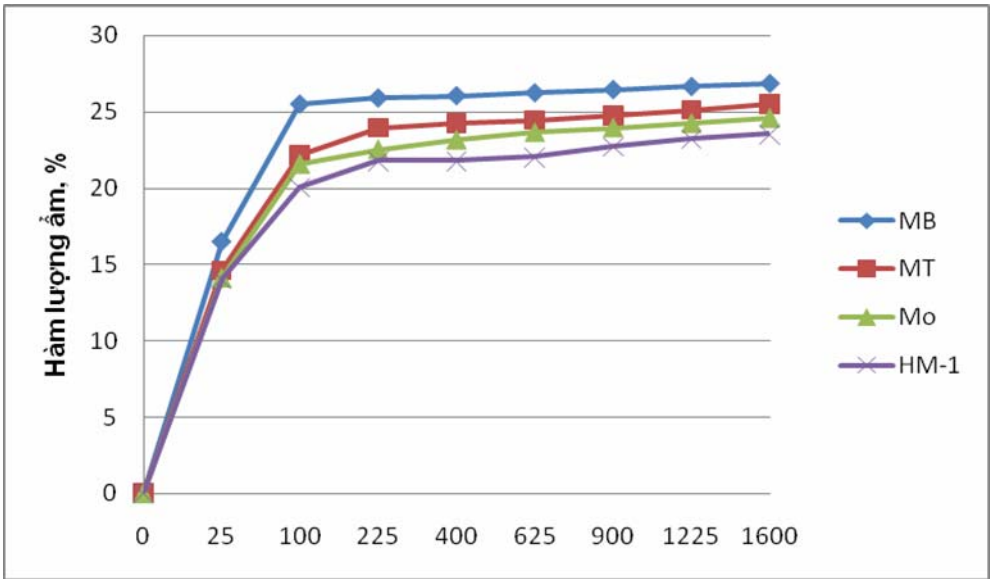
Để khảo sát các đặc tính trên, đã tiến hành chế tạo các mẫu vật liệu với 45% hàm lượng mat luồng và PP (Mo), mat luồng và PP-MAPP (M_B), mat luồng–MAPP và PP (M_T), mat luồng lai tạo mat thủy tinh theo kiểu lai vỏ cốt và PP-MAPP (HM-1).

Các mẫu khảo sát có kích thước 30x30x4 mm.

- Để xác định độ hấp thụ nước của vật liệu, các mẫu vật liệu được ngâm vào nước cất.

• Để duy trì độ ẩm không đổi trong khoảng không khí kín, các mẫu vật liệu được đặt trong các exicator có chứa các dung dịch muối bão hòa NaCl, KBr và K_2SO_4 với các độ ẩm tương đối lần lượt là 75%, 80% và 95% (ở 30^0C) [35] trong thời gian 03 tháng.

Kết quả khả năng hấp thụ nước của vật liệu PC được thể hiện ở hình 2.54.



Hình 2.54. Độ hấp thụ nước của vật liệu PC với hàm lượng mat tre 45%

Các số liệu trên hình 2.54 cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu đều hấp thụ nhanh với tốc độ gần như nhau ở 25 giờ ngâm nước đầu tiên. Có thể là ở giai đoạn này nước thẩm thấu vào vật liệu theo cơ chế mao quản (phía các vết cắt của mẫu). Nhưng sau đó độ hấp thụ nước của các hệ vật liệu khác nhau và tăng dần theo thời gian.

Độ hấp thụ nước của các hệ vật liệu khảo sát được sắp xếp theo thứ tự: Tre+PP-MAPP (M_B) > Tre-MAPP+PP (M_T) > Tre+PP (M_0) > Tre-mat thủy tinh + PP-MAPP (HM-1).

Hệ vật liệu Tre+PP-MAPP (M_B) có độ hấp thụ nước lớn nhất, sau 1600h lên tới 26,85%.

Sở dĩ, hệ vật liệu trên có giá trị độ hấp thụ nước cao là do MAPP có tính phân cực – ưu nước, hơn nữa lớp màng PP-MAPP lại được phủ lớp ngoài cùng của mẫu.

Hệ vật liệu Tre-MAPP + PP (M_T) có độ hấp thụ nước thấp hơn hệ M_B vì lớp ngoài cùng là màng PP không chứa MAPP.

Còn hệ HM-1 là hệ lai tạo mat tre và mat thủy tinh theo kiểu vỏ cốt đã làm cho độ hấp thụ nước thấp nhất, thấp hơn cả hệ Tre-PP mặc dù lớp phủ PP ngoài cùng có chứa MAPP. Điều này có thể được giải thích bởi tính kị nước của mat thủy tinh trong hệ HM-1.

Hệ số khuếch tán D_x của các hệ vật liệu PC đã được tính toán từ độ hấp thụ nước. Kết quả trình bày trong bảng 2.22

Bảng 2.22. Độ hấp thụ nước và hệ số khuếch tán của vật liệu PC

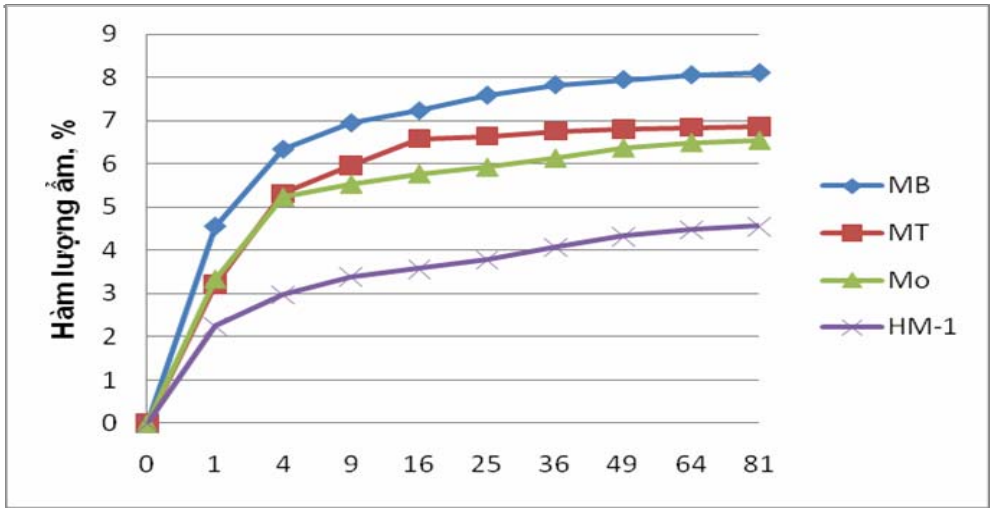
STT	***Loại mẫu***	***Hàm lượng sợi, %***	***Hệ số khuếch tán D_x, $10^{-6}cm^2/s$***	***Lượng nước hấp thụ M_{max},%***
1	M_0	45	1,27	24,58
2	M_B	45	1,71	26,85
3	M_T	45	1,59	25.53
4	HM-1	31,5/18,5	1,15	23,55

Kết quả tính toán hệ số khuếch tán trên bảng 2.23 cho thấy thứ tự sắp xếp cũng giống như trường hợp độ hấp thụ nước:

$$D_{MB} > D_{MT} > D_{Mo} > D_{HM-1}$$

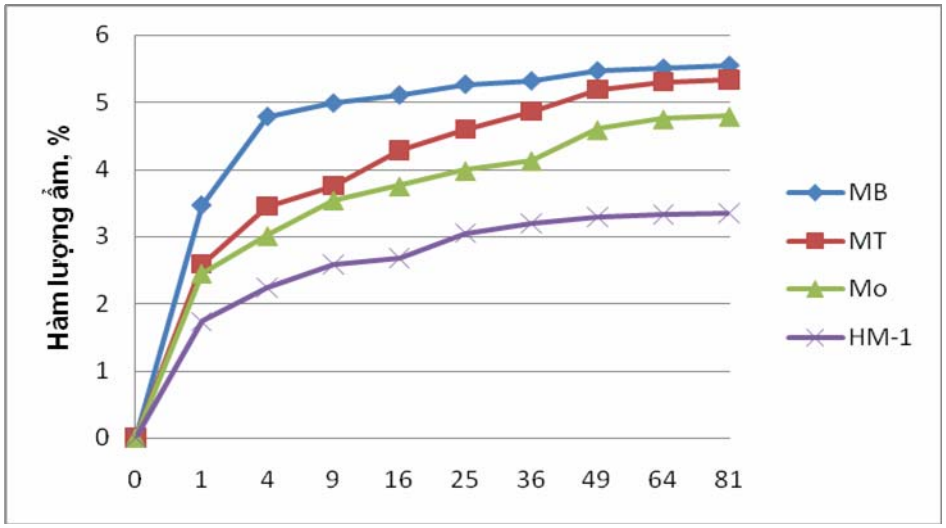
Các mẫu vật liệu được bảo quản trong môi trường kín có độ ẩm không đổi là 95%, 80% và 75% trong thời gian gần 3 tháng ở nhiệt độ phòng khoảng từ 27 ÷ 30^{0}C.

Kết quả khảo sát độ hấp thụ ẩm của các hệ vật liệu được trình bày trên hình 2.55, 2.56 và 2.57.



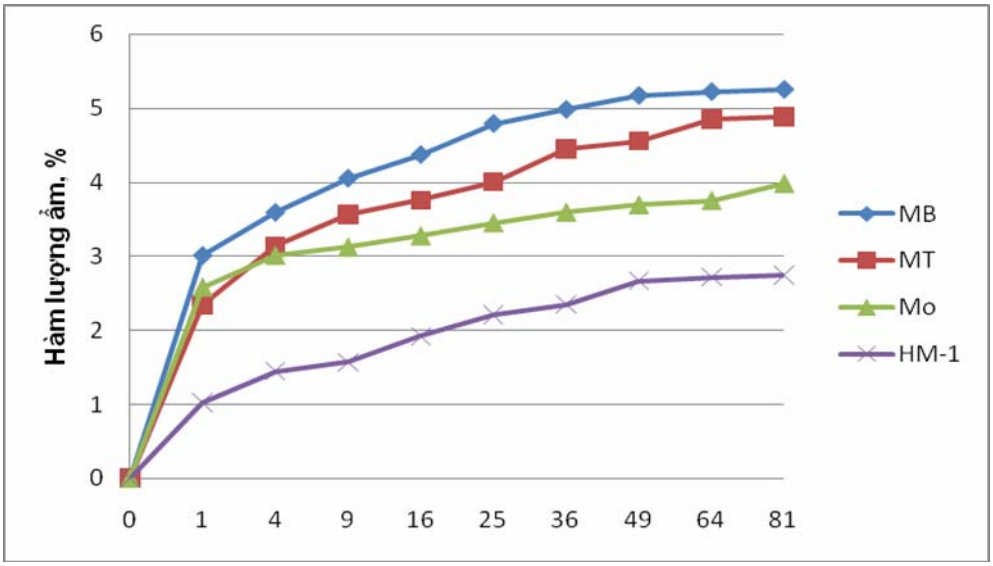
Thời gian bảo quản, ngày

Hình 2.55. Độ hấp thụ ẩm của các mẫu vật liệu ở độ ẩm 95%



Thời gian bảo quản, ngày

Hình 2.56. Độ hấp thụ ẩm của các mẫu vật liệu ở độ ẩm 80%



Hình 2.57. Độ hấp thụ ẩm của các mẫu vật liệu ở độ ẩm 75%

Các số liệu trên các hình 2.55, 2.56 và 2.57 cho thấy mức độ hấp thụ ẩm của các hệ vật liệu theo thứ tự đúng như đối với độ hấp thụ nước

$$M_B > M_T > M_o > \text{HM-1}$$

nhưng sự khác biệt giữa các hệ vật liệu rõ rệt hơn.

Hệ mat lai tạo tre-thủy tinh theo kiểu vỏ cốt có khả năng chịu ẩm tốt nhất. Thay thế khoảng 1/3 trọng lượng mat tre bằng mat thủy tinh độ hấp thụ ẩm giảm đáng kể (khoảng 50% ở môi trường ẩm 75%).

Khi độ ẩm môi trường càng cao, độ hấp thụ ẩm của vật liệu càng lớn. Ví dụ: sau 81 ngày ở độ ẩm 95%, độ hấp thụ ẩm của mẫu vật liệu M_B là 8,11% nhưng cũng với thời gian đó ở độ ẩm 75% chỉ là 5,2%.

Tóm lại, so với sợi tổng hợp, sợi xenlulo giá rẻ (sợi tre-luồng) có độ bền cao, tỷ trọng thấp và có khả năng tái sinh. Sử dụng chúng làm chất gia cường cho nhựa nhiệt dẻo sẽ cho phép giảm đáng kể giá thành của sản phẩm và giảm ô nhiễm môi trường của hệ vật liệu. Khi thêm chất trợ tương hợp (MAPP) vào vật liệu cho phép nâng cao độ bền liên kết ở bề mặt phân chia

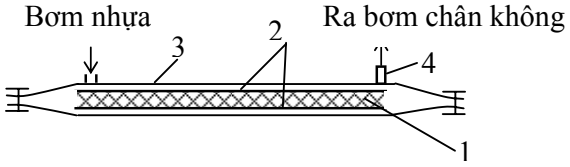
pha giữa sợi và nhựa nền và làm tăng tính chất cơ học. Tuy nhiên, chúng làm giảm khả năng chịu nước, chịu ẩm. Tính chất cơ học và bền với môi trường ẩm của vật liệu PC gia cường bằng sợi tre tăng lên khi lai tạo với mat thủy tinh. Vật liệu PC lai tạo có độ bền và khả năng chống ẩm cao nhất.

2.5.2. Nghiên cứu chế tạo vật liệu Polyeste không no (PEKN) - luồng

Một đặc điểm của mat luồng là có độ xốp rất lớn. Vì vậy để chế tạo compozit PEKN - luồng cần dùng các phương pháp hỗ trợ chân không để nhựa có thể điền đầy tối đa vào các khe hở giữa các sợi. Nếu chỉ dùng phương pháp lăn ép bằng tay sẽ không đủ để tạo thành vật liệu compozit có độ chặt sít dẫn đến độ bền không cao.

Sơ đồ chế tạo mẫu compozit PEKN - luồng bằng phương pháp hút nhựa vào khuôn

Để chế tạo vật liệu PEKN - luồng bằng phương pháp hút nhựa vào khuôn, sợi luồng được đặt vào khuôn theo sơ đồ sau. (Hình 2.58).



Hình 2.58. Sơ đồ khuôn ép hút nhựa vào khuôn
1. Sợi luồng; 2- Tấm thép;
3- Túi ni lông; 4- Van hút

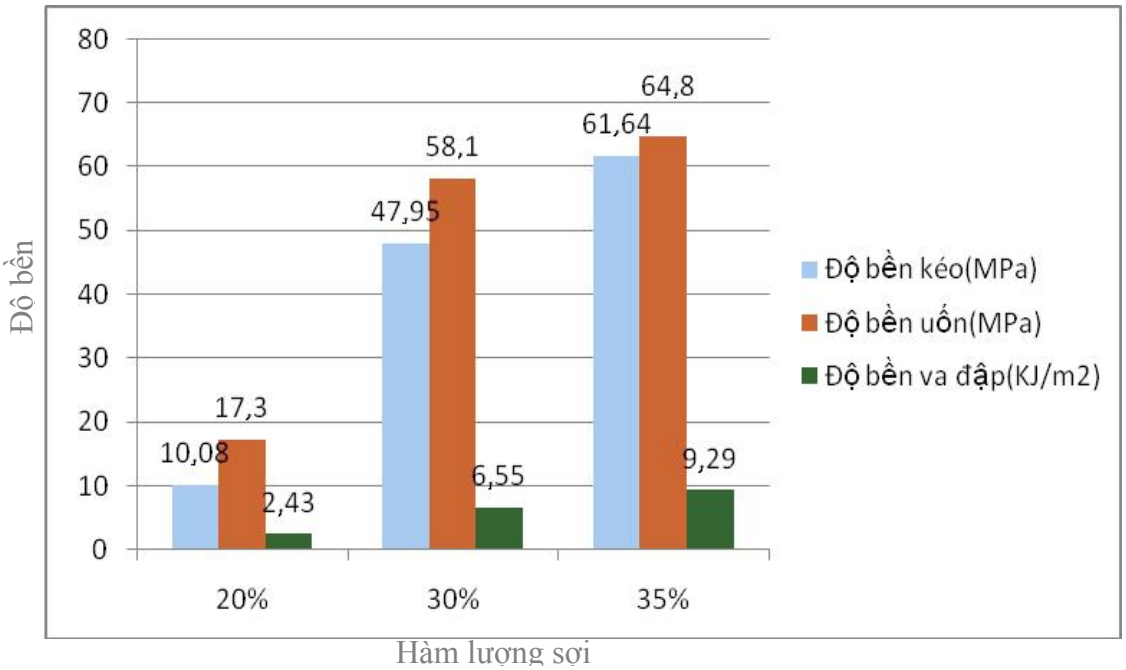
Quá trình tạo mẫu như sau:

Sợi luồng được đặt vào giữa hai tấm thép có kích thước tương đương tấm mat luồng. Sau đó toàn bộ khối này được đặt vào túi nilông và được dán kín. Trên túi ni lông có gắn van hút khí và van cấp nhựa. Tiếp đó dùng bơm chân không hút khí trong túi ra. Để đạt hiệu quả điền nhựa vào khe hở giữa các sợi luồng, áp suất âm cần được thiết lập ít nhất là -0,1 ÷ -0,15 bar. Sau đó mở van cấp nhựa và điều chỉnh sao cho trong vòng 5-10 phút nhựa phải điền đầy

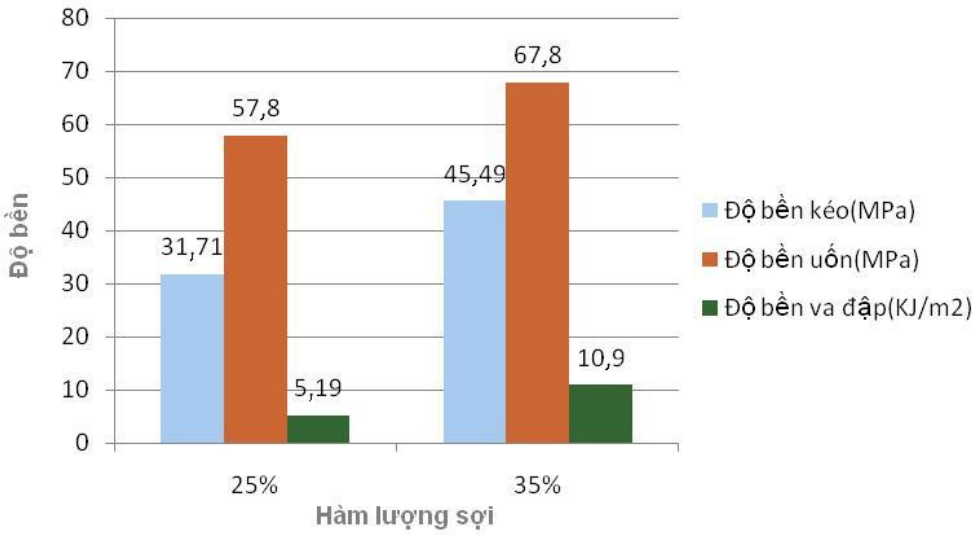
khuôn. Nếu thời gian cấp nhựa quá dài, nhựa sẽ bị gel hóa một phần, độ nhớt tăng làm khả năng thấm vào mat luồng giảm đi.

Ảnh hưởng của hàm lượng sợi đến tính chất cơ học vật liệu compozit PEKN - luồng.

Trên hình 2.59 và 2.60 là tính chất cơ học của vật liệu compozit từ mat luồng với hai loại nhựa nền là polyeste không no và vinyleste



Hình 2.59. Độ bền của vật liệu PC trên cơ sở nhựa PEKN/sợi luồng

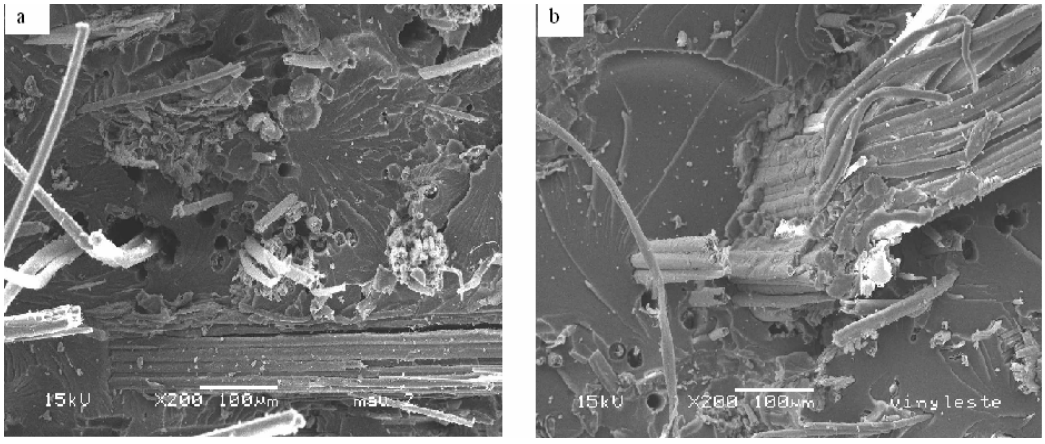


Hình 2.60. Độ bền của vật liệu PC trên cơ sở nhựa nền là vinyleste/sợi luồng

Từ đồ thị ta thấy, khi hàm lượng sợi càng tăng thì tính chất vật liệu tăng lên. Tuy nhiên với phương pháp này để đạt được tỷ lệ sợi theo mong muốn là điều rất khó. Theo kết quả trên ta có thể đạt được hàm lượng sợi khá cao là 35%. Với hàm lượng này thì vừa dễ tiến hành chế tạo và tính chất cơ lý của vật liệu khá cao. Nếu hàm lượng sợi tăng lên nữa thì sẽ thiếu nhựa và không thể điền đầy hết, sản phẩm sẽ không đẹp và độ bền không cao

Từ hai đồ thị trên, ta có thể thấy tính chất cơ lý của sản phẩm với hai nhựa nền khác nhau không đáng kể. Cụ thể với nhựa nền là PEKN thì độ bền kéo đạt 61,64 MPa, độ bền uốn đạt 64,8 MPa, và độ bền va đập là 9,29 kJ/m^2. Còn nhựa nền là vinyl este thì độ bền kéo đạt 45,49 MPa, độ bền uốn đạt 67,8 MPa và độ bền va đập là 10,9 kJ/m^2.

Trong hình 2.61 là ảnh SEM các bề mặt gãy của vật liệu compozit đi từ mat luồng và hai loại nhựa nền: PEKN và vinyleste.



Hình 2.61. Ảnh SEM vật liệu PC trên có sở PEKN/luồng (a), vinyleste/luồng (b)

Từ hình 2.61 ta thấy sự bám dính giữa sợi và nhựa nền là tương tự nhau cả PEKN và vinyleste.

So sánh với phương pháp lăn ép bằng tay

Như đã nói trên, phương pháp hút nhựa vào khuôn cho ta nhiều ưu điểm hơn so với phương pháp lăn ép bằng tay. Dưới đây là kết quả so sánh tính chất cơ lý khi cùng hàm lượng sợi 35%, với nhựa nền PEKN.

Bảng 2.23. Tính chất cơ học của vật liệu PC

Phương pháp	Độ bền kéo (MPa)	Độ bền uốn (MPa)	Độ bền va đập (kJ/m^2)
hút nhựa vào khuôn	61,64	64,00	9,29
Lăn ép bằng tay	32,02	60,51	4,90

Từ bảng 2.23 ta thấy tính chất cơ lý của vật liệu sử dụng phương pháp hút nhựa vào khuôn cao hơn đáng kể so với phương pháp lăn ép bằng tay. Cụ thể độ bền kéo cao hơn 92,5%, độ bền va đập cao hơn 86%. Riêng độ bền uốn không có sự thay đổi đáng kể của hai loại vật liệu trên (chênh lệch khoảng 5%).

Chế tạo vật liệu PEKN – mat luồng theo phương pháp lăn ép bằng tay kết hợp hút chân không.

Đối với sản phẩm có kích thước lớn, việc dùng phương pháp hút nhựa vào khuôn để chế tạo đòi hỏi giải quyết một số vấn đề kỹ thuật như:

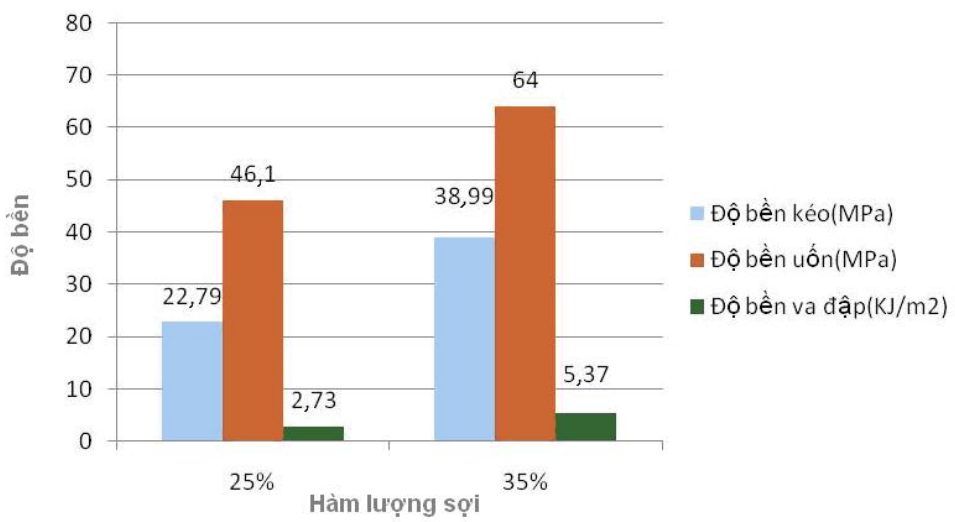
– Bơm chân không có công suất lớn

– Bố trí các van cấp nhựa ở các vị trí hợp lý nhằm tạo dòng chảy nhựa tối ưu và điền đầy mọi ngóc ngách của sản phẩm.

Trái lại, kỹ thuật lăn ép bằng tay đơn giản, có thể áp dụng cho mọi loại sản phẩm với hình dạng và kích thước khác nhau, nhưng độ bền vật liệu lại kém hơn.

Để khắc phục nhược điểm của cả hai phương pháp trên, đã tiến hành chế tạo vật liệu bằng cách kết hợp lăn ép bằng tay và hút chân không.

Theo phương pháp này, tấm mat được đặt vào khuôn và tẩm nhựa theo tỷ lệ đã định sẵn. Sau đó lăn ép bằng tay thật kỹ (nhưng không quá 5-7 phút để tránh sự gel hóa nhựa). Mat tẩm nhựa đã lăn ép được kẹp giữa hai tấm thép, đưa vào túi kín và hút chân không đến áp suất âm -0,1 bar (xem hình 2.58). Chờ cho nhựa đã đóng rắn hết, tháo mẫu khỏi khuôn và xác định tính chất cơ học. Kết quả trình bày trên hình 2.62.



Hình 2.62. Độ bền vật liệu PEKN/mat luồng chế tạo theo phương pháp lăn ép bằng tay kết hợp hút chân không.

Cũng như các phương pháp đã nêu trên, ở đây việc tăng hàm lượng sợi luồng cũng làm tăng tính chất cơ học của vật liệu compozit PEKN-mat luồng. Tuy nhiên, do công đoạn hút chân không được thực hiện sau khi đã tẩm nhựa nên một số bọt khí giữa sợi và nhựa không kịp thoát ra trước khi nhựa bắt đầu gel hóa. Điều này làm độ bền của vật liệu được chế tạo theo phương pháp kết hợp lăn ép – hút chân không nhỏ hơn so với phương pháp hút nhựa vào khuôn. So sánh kết quả do chỉ tiêu cơ học của vật liệu chế tạo theo hai phương pháp trên được trình bày trong bảng 2.22.

Bảng 2.24. Độ bền cơ học của vật liệu PC trên cơ sở PEKN/luồng theo hai phương pháp

Tên phương pháp	Độ bền uốn (MPa)	Độ bền kéo (MPa)	Độ bền va đập (kJ/m^2)
Hút nhựa vào khuôn	61,6	64,8	9,29
Lăn ép đồng thời hút chân không	39,0	64,0	5,37

Từ bảng 2.24 ta thấy, tính chất cơ lý của sản phẩm theo phương pháp hút nhựa vào khuôn tốt hơn so với phương pháp lăn ép dồng thời hút chân không

ở cùng điều kiện và hàm lượng sợi như nhau. Đó là vì áp suất âm chưa đủ lớn để loại bỏ toàn bộ bọt khí hình thành giữa sợi và nhựa. Tuy nhiên, áp dụng công đoạn hút chân không sau khi lăn ép bằng tay đã loại bỏ được một phần bọt khí, do đó độ bền vật liệu cao hơn so với phương pháp lăn ép bằng tay đơn thuần.

So sánh một số phương pháp chế tạo compozit PEKN - luồng có hỗ trợ bằng hút chân không.

Đã tiến hành chế tạo mẫu từ mat luồng bằng các phương pháp khác nhau:

Phương pháp lăn ép bằng tay có hỗ trợ hút chân không, ký hiệu VAT (vacuum assisted technique).

Phương pháp hút nhựa vào khuôn, ký hiệu VIM (vacuum infusion molding) .

Phương pháp hút nhựa bằng túi chân không, ký hiệu VIB (vacuum infusion bagging).

Để so sánh còn tiến hành chế tạo mẫu PEKN – mat luồng theo phương pháp lăn ép bằng tay, mẫu gia cường bằng hệ lai tạo luồng - thủy tinh theo phương pháp vỏ - cốt (mỗi lớp vỏ là một lớp sợi thủy tinh, các lớp ở giữa là sợi luồng).

Trên thực tế thì do tỷ trọng của sợi tre thấp và độ cồng kềnh lại khá lớn nên khi chế tạo mẫu VIM thì độ lèn chặt không cao, hàm lượng sợi rất thấp, chỉ tương đương với mẫu lăn ép bằng tay nên sự khác biệt về tính chất của hai mẫu này là không đáng kể. Với mẫu VAT thì mẫu đã được nén chặt, tăng hàm lượng sợi lên gần 1,5 lần nên các tính chất cũng tăng lên nhiều: độ bền kéo tăng 38%, độ bền uốn, độ bền va đập, mô đun uốn và mô đun kéo tăng khoảng 20 %. Riêng mẫu lai tạo chỉ với hai lớp vải thủy tinh thì độ bền đã tăng lên rất nhiều: 75 % đối với độ bền kéo, 60 % đối với độ bền uốn. Thậm chí độ bền va đập, mô đun đàn hồi kéo và uốn đều tăng mạnh, lên gấp đôi so

với mẫu lăn ép bằng tay. Đây là một gợi ý tốt cho các nhà sản xuất khi muốn tận dụng nguồn tài nguyên thiên nhiên nhưng vẫn muốn có được các sản phẩm có yêu cầu kỹ thuật cao.

Bảng 2.25. Các chỉ tiêu cơ học của vật liệu gia cường bằng sợi luồng

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng sợi, %	Độ bền kéo, MPa	Độ bền uốn, MPa	Độ bền va đập, kJ/m2	Modun đàn hồi kéo, GPa	Modun đàn hồi uốn, GPa
HLU.B	22.12	49.32	62.98	9.57	2.48	3.30
VAT.B	32.20	68.23	73.95	11.38	3.18	4.16
VIM.B	20.16	54.36	61.73	8.77	3.57	4.22
VAT.B-G	36.45	86.67	99.80	20.36	4.81	8.31

Ghi chú: B - bamboo: mẫu gia cường bằng sợi luồng;

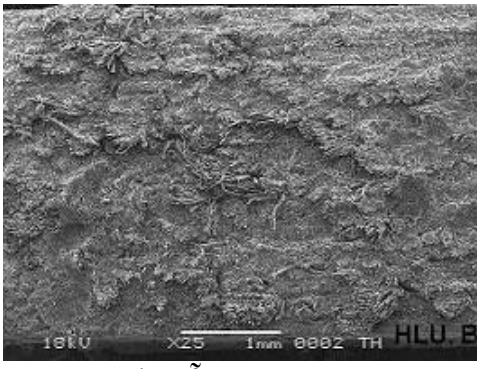
B-G -bamboo-glass: mẫu gia cường bằng lai tạo luồng-sợi thuỷ tinh;

HLU - hand lay up: phương pháp lăn ép bằng tay;

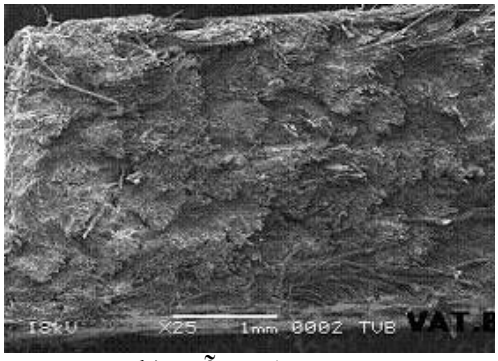
VAT- vacuum assisted technique: phương pháp tạo hình bằng chân không (lăn ép bằng tay + túi chân không);

VIB - vacuum infusion bagging: hút nhựa bằng túi chân không;

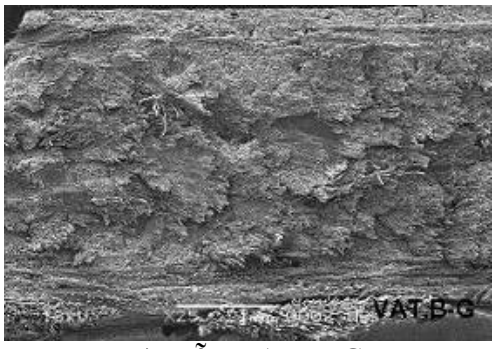
VIM - vacuum infusion molding: hút nhựa bằng khuôn chân không.



a) Mẫu HLU. B.



b) Mẫu VAT. B



c) Mẫu VAT.B-G

Hình 2.63. Ảnh chụp mặt cắt của vật liệu gia cường bằng sợi luồng

Từ ảnh chụp SEM của vật liệu gia cường bằng sợi luồng (hình 2.63) nhận thấy hầu như các mẫu không có bọt khí, nhưng liên kết giữa nhựa và sợi vẫn chưa hoàn toàn được tốt, các bó sợi vẫn xoè ra khi bị cắt, mặt cắt không mịn như trong trường hợp sợi thủy tinh. Đây cũng là một yếu tố cần được khắc phục khi đưa sợi tự nhiên vào sử dụng trong các phương pháp gia công như thế này. Sợi tự nhiên muốn có được liên kết tốt với nhựa PEKN thì cần phải qua xử lý bề mặt hoặc sử dụng các chất liên kết.

Nghiên cứu vật liệu lai tạo mat luồng - thủy tinh

a. Tính chất cơ học của vật liệu lai tạo

Để tăng khả năng chống ẩm cũng như tính chất cơ học của vật liệu PC gia cường bằng sợi thực vật , đã tiến hành chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa

PEKN với xấp xỉ 40% theo khối lượng mat lai tạo tre/thuỷ tinh, tỷ lệ hàm lượng : 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 73/30 theo phương pháp vỏ cốt và xen kẽ.

Kết quả đo đạc tính chất cơ học của vật liệu PC được trình bày trên bảng 2.27, 2.28.

Bảng 2.26. Tính chất của vật liệu PC lai tạo theo phương pháp vỏ cốt

STT	Tỷ lệ sợi tre/thuỷ tinh, %	Độ bền kéo MPa	độ bền uốn MPa	độ bền va đập kJ/m^2
1	100/0	42.20	58.0	12.12
2	70 /30	74.45	171.8	54
3	60/40	78.4	185.1	53.5
4	50/50	86.56	216.3	58.5
5	40/60	96.2	209.1	63.5
6	30/70	100.64	257.1	60
7	0/100	176.4	278.3	60.1

Bảng 2.27. Tính chất của vật liệu PC lai tạo theo phương pháp xen kẽ

STT	Tỷ lệ sợi tre/thuỷ tinh, %	Độ bền kéo MPa	độ bền uốn MPa	độ bền va đập kJ/m^2
1	100/0	42.2	58	12.12
2	70/30	74.45	171.8	51
3	60/40	78.31	175	49
4	50/50	89.31	201.5	54.5
5	40/60	91.35	224	56
6	30/70	121.45	236.5	53
7	0/100	176.4	278.3	60.1

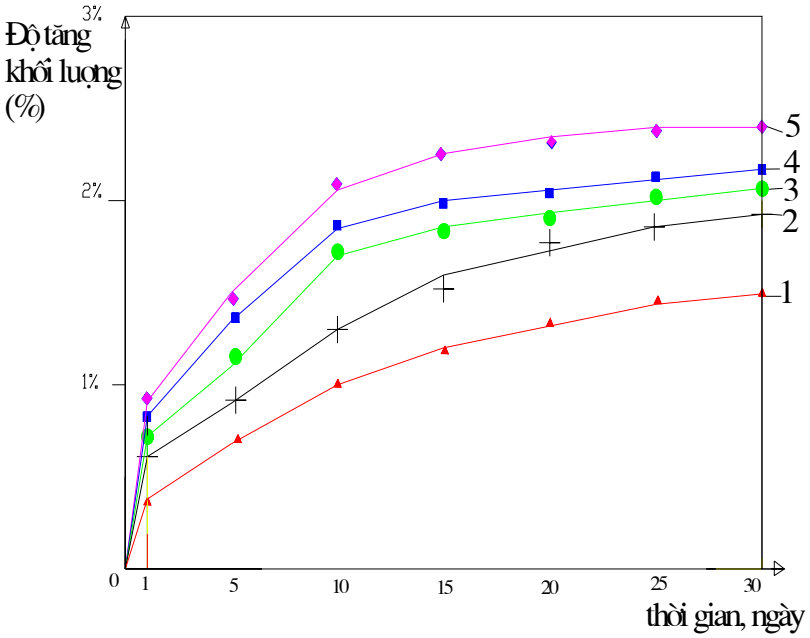
Quan sát các số liệu nhận được cho thấy khi thay thế 30% khối lượng mat tre bằng mat thuỷ tinh thì tính chất cơ học của vật liệu tăng lên đáng kể : độ bền kéo tăng 76,4%, độ bền uốn tăng 196,2%, và độ bền va đập tăng 350% ở cả hai phương pháp lai tạo.

Khi tăng hàm lượng mat thuỷ tinh, độ bền kéo và độ bền uốn tăng nhưng độ bền va đập tăng không đáng kể.

So sánh sự ảnh hưởng của phương pháp lai tạo cho thấy: Độ bền kéo cũng như độ bền va đập không chịu ảnh hưởng nhiều từ phương pháp lai tạo, tuy nhiên độ bền uốn của PC lai tạo theo phương pháp vỏ cốt có xu hướng cao hơn so với PC lai tạo theo phương pháp xen kẽ. Vì khi bị uốn thì vùng chịu tác dụng chủ yếu là vùng vỏ,và khi lai tạo vỏ cốt, sợi thuỷ tinh được phân bố đều ở vỏ do đó có độ bền uốn lớn hơn .

b. Khảo sát khả năng chịu nước của vật liệu PC lai tạo

Khả năng chịu nước là tính chất sử dụng quan trọng của hệ vật liệu. Để khảo sát độ hấp thụ nước đã tiến hành chế tạo các mẫu vật liệu PC với các tỷ lệ hàm lượng mat luồng / thuỷ tinh khác nhau theo phương pháp vỏ cốt và các mẫu vật liệu được ngâm vào nước cất.



Hình 2.64. Độ hấp thụ nước của vật liệu PC
1-PC lai tạo tre/thuỷ tinh = 30/70.
2- PC lai tạo tre/thuỷ tinh = 40/60.
3- PC lai tạo tre/thuỷ tinh = 50/50.
4- PC lai tạo tre/thuỷ tinh = 70/30.
5- PC gia cường bằng mat tre = 100/0

Kết quả khảo sát độ hấp thụ nước được trình bày trong hình 2.64 cho thấy khi hàm lượng mat thuỷ tinh càng cao thì độ hấp thụ nước càng thấp.

Đã tiến hành xác định hệ số khuếch tán của các vật liệu PC (bảng 2.28) và cho thấy hệ số khuếch tán của chúng tăng khi hàm lượng mat luồng tăng.

Bảng 2.28. Độ hấp thụ nước và hệ số khuếch tán của vật liệu PC

Mẫu	Hàm lượng tre/thuỷ tinh %	Hệ số khuếch tán D_x, $10^{-8}cm^2/s$	Lượng nước hấp thụ (*) M_{max},%
1	100/0	4.8	2.4
2	70/30	4.2	2.19
3	50/50	3.2	2.09
4	40/60	2.8	1.91
5	30/70	0.63	1.38

(*) : Sau 30 ngày.

Để khảo sát sự suy giảm tính chất cơ học của PC lai tạo trong thời gian ngâm nước, đã tiến hành chế tạo VLPC lai tạo với hàm lượng mat thuỷ tinh/ mat luồng là 60/ 40 theo phương pháp vỏ cốt. Kết quả đo đạc tính chất cơ học thể hiện trong bảng 2.29.

Bảng 2.29. Tính chất cơ học của VLPC sau thời gian ngâm nước

STT	Thời gian ngâm nước(ngày)	Độ bền kéo MPa	độ bền uốn MPa	độ bền va đập kJ/m^2
1	0	96.2	209.1	63.5
2	10	91.95	200.1	47.6
3	15	87.22	196.4	45.2
4	20	85.13	191.8	41.1
5	30	84.77	187.6	39.4

Từ số liệu trên cho thấy sau 10 ngày ngâm nước mức độ suy giảm độ bền kéo, độ bền uốn không đáng kể, còn độ bền va đập giảm 25%,

Thời gian ngâm nước càng tăng thì độ bền cơ học của PC càng giảm . Sau 30 ngày ngâm mẫu độ bền kéo giảm 12,5%, độ bền uốn giảm 10,5% và độ bền va đập giảm rõ rệt nhất 38% . Điều này là do thời gian ngâm lớn, nước

ngấm nhiều vào sợi tre làm tre sợi bị trương nở làm suy yếu các liên kết sợi nhựa do đó tính chất của vật liệu PC giảm.

2.6. THIẾT KẾ CHẾ TẠO THIẾT BỊ CHO HỆ THỐNG CHẾ TẠO MAT VÀ SỢI NGẮN

Dây chuyền chế tạo sợi ngắn và mat từ tre, luồng được xây dựng trên cơ sở sơ đồ qui trình công nghệ trình bày trong phần 2.3.3.

Theo sơ đồ trên, phần tách và xử lý sợi được thực hiện chung cho cả hai qui trình. Các máy móc chính cho công đoạn này bao gồm:

- Máy cán dập thân cây tre, luồng: đã có sẵn
- Hệ thống nồi hơi và tách nổ bằng hơi nước: đã có sẵn
- Nồi xử lý kiềm nóng bằng inox: chế tạo theo thiết kế của đề tài
- Máy cào tách sợi: chế tạo theo thiết kế của đề tài.

Sau khi tách sợi tre và xử lý kiềm, sợi tre (luồng) được đưa đi chế biến theo hai hướng.

a) Chế tạo sợi ngắn (nhánh I, hình 2.28)

Các thiết bị chế tạo sợi ngắn gồm có máy cắt sợi kèm theo rây để khống chế độ dài sợi thu được. Đây là máy cắt RETSCH (Đức).

Trường hợp chế tạo theo phương pháp ươt, sợi được đưa vào máy xay tốc độ cao và đánh tơi trong môi trường nước. Tuy nhiên, trong phạm vi đề tài mới chỉ sử dụng máy xay sinh tố để chế tạo lượng sợi nhỏ (qui mô phòng thí nghiệm). Chưa thiết kế, chế tạo máy xay ướt có qui mô lớn hơn.

b) Chế tạo mat (nhánh II, hình 2.28).

Sợi tre được đánh tơi, đưa vào máy rải sợi và qua hệ thống phân phối, cán ép rồi cuộn lại thành cuộn mat. Các thiết bị trong công đoạn này bao gồm:

- Máy trộn - rải sợi: Chế tạo theo thiết kế của đề tài
- Hệ thống phân phối, cán tạo mat: Chế tạo theo thiết kế của đề tài.
- Hệ thống tạo mat thành cuộn sản phẩm: chế tạo theo thiết kế của đề tài.

Các bộ bản vẽ thiết kế của các máy được chế tạo theo nội dung đề tài được trình bày trong phụ lục.

2.7. ỨNG DỤNG PHẦN MỀM CATIA ĐỂ TÍNH ĐỘ BỀN VẬT LIỆU COMPOZIT ĐI TỪ SỢI LUỒNG

CATIA là phần mềm đa năng được dùng để thiết kế 3D và tính toán độ bền cơ học của các sản phẩm có tính đến đặc trưng của vật liệu dùng chế tạo sản phẩm đó. Phần mềm CATIA cho phép dự đoán ứng xử của sản phẩm từ các loại vật liệu khác nhau khi chịu các tải trọng khác nhau.

Với mục đích đánh giá ứng xử của vật liệu compozit gia cường bằng sợi luồng như một loại vật liệu kết cấu, đã tiến hành nghiên cứu áp dụng phần mềm CATIA để tính mức độ biến dạng của sản phẩm từ các loại vật liệu trên. Việc ứng dụng phần mềm CATIA có hai phần.

Phần thứ nhất nghiên cứu các đặc trưng của phần mềm CATIA áp dụng cho vật liệu compozit nhiều lớp, cốt sợi và các loại nền khác nhau. Trong phần này đã xây dựng qui trình làm việc trên phần mềm bao gồm các công đoạn:

- Thiết kế sơ bộ: tạo các vùng chuyển tiếp, cac điểm xác định độ dày;
- Thiết lập kỹ thuật xếp lớp sợi và các nút;
- Tạo các lớp xếp chồng;
- Tạo chi tiết chế tạo
- Xuất chi tiết ra các tệp dùng chung với các phần mềm CAD/CAM khác.

Dựa vào qui trinh làm việc trên và một số thông số đầu vào như các điều kiện tải trọng, nhiệt độ, có thể tính toán ứng suất tại các điểm chịu tải khác nhau trên chi tiết, mức độ biến dạng của chúng trong quá trình chịu tải trọng, qua đó đánh giá khả năng hoạt động của chi tiết cũng như mức độ đúng đắn của thiết kế.

Trong phần hai đã tiến hành đánh giá ứng xử của bốn loại vật liệu compozit gia cường bằng sợi luồng là:

- Vật liệu PP - sợi ngắn.
- Vật liệu PEKN – mat luồng chế tạo theo phương pháp lăn ép bằng tay
- Vật liệu PEKN – mat luồng chế tạo theo phương pháp lăn ép có hỗ trợ hút chân không.
- Vật liệu lai tạo PEKN – mat luồng - thủy tinh chế tạo theo phương pháp lăn ép có hỗ trợ hút chân không.

Để so sánh, đã tính toán thêm vật liệu PEKN - sợi thủy tinh lăn ép bằng tay (loại vật liệu thông dụng hiện nay). Sản phẩm được thiết kế là nhà vòm che máy bay chiến đấu, trước đây được chế tạo từ vật liệu PEKN - sợi thủy tinh.

Các số liệu cho thấy, khi thay thế vật liệu compozit cốt sợi thủy tinh bằng vật liệu lai tạo tre - thủy tinh, khả năng chịu lực cũng như biến dạng của sản phẩm không thay đổi nhiều. Điều này chứng tỏ trong nhiều trường hợp, việc sử dụng sợi tre - luồng thay thế sợi thủy tinh là khả thi và có hiệu quả cao cả về kinh tế - kỹ thuật và cả về lĩnh vực bảo vệ môi trường.

Các chi tiết về ứng dụng phần mềm CATIA được trình bày trong phụ lục.

THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu, hóa chất

+ Nhựa polypropylen (PP) loại Y130 của hãng Honam Petrochemical Corp. (Hàn Quốc), có chỉ số chảy 4g/10 phút ở nhiệt độ 230^0C, tải trọng 2,16g.

+ Polypropylen ghép anhydrit maleic (MAPP) với hàm lượng MA ghép là 0,6% của hãng Aldrich (Hoa Kỳ), có nhiệt độ nóng chảy 152^0C, khối lượng riêng 0,950g/cm^3.

+ Nhựa epoxy ED-20 của Nga, hàm lượng epoxy 22%.

+ Nhựa epoxy Ruetapox CY 160 (diglyxydylete hexahydrophtalic) của hãng Bakelite (Đức). Độ nhớt 1600 cp, hàm lượng nhóm epoxy 24,8%.

+ Chất đóng rắn Ruetadure HG (Hexahydrophtalic anhydrid) của hãng Bakelite (Đức). Độ nhớt 120 cp.

+ Dimetyl benzylamin (DMBA) của hãng Bakelite.

+ Nhựa polyeste không no (PEKN) của Singapore với hàm ượng styren 42%.

+ Các loại hóa chất khác (NaOH, Toluen,…) là loại kỹ thuật của Trung Quốc.

+ Sợi thủy tinh loại E của Hàn Quốc.

+ Cây luồng (Dendrocalamus Membranaceus Munro) 3 tuổi được lấy từ tỉnh Hòa Bình.

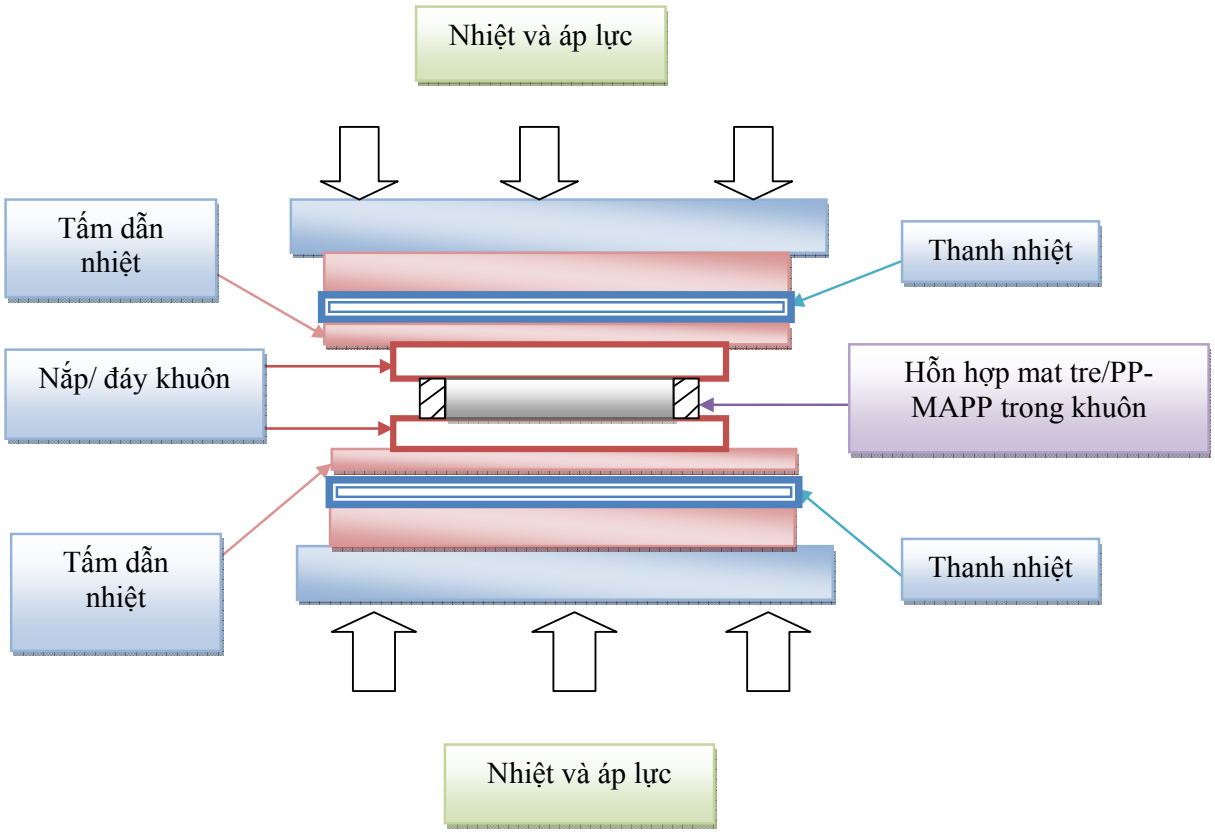
2. Các phương pháp chuẩn bị mẫu

2.1. Chế tạo vật liệu PP-mát luồng

Vật liệu PP-mát luồng được chế tạo bằng cách ép nóng trong máy ép thủy lực 30 tấn có gia nhiệt (Hình 1).

Máy gồm 4 tấm phẳng, trong đó mỗi tấm phẳng có 2 thanh nhiệt. Đối với compozit gia cường bằng mat tre trên cơ sở nhựa PP, nhiệt độ có thể đặt từ 185 ÷ 190^{0}C.

Khuôn có kích thước 150x200 mm, chứa nguyên liệu. Khuôn mẫu được đặt vào giữa hai thớt nhiệt.



Hình 1. Nguyên lý hoạt động của phương pháp ép nóng trong khuôn

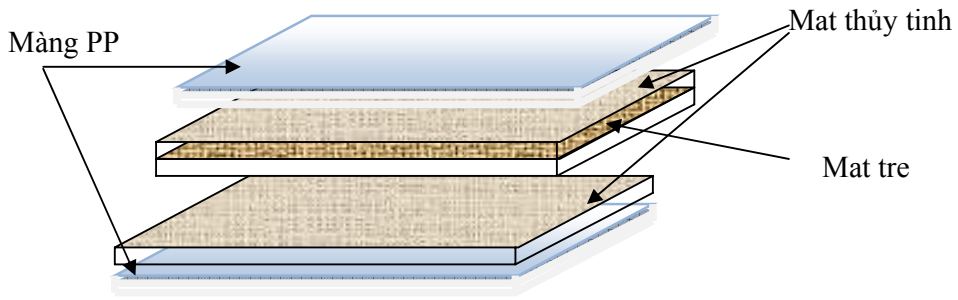
Các bước tiến hành:

- Nguyên liệu đầu (sợi gia cường dạng mat, nhựa nền) được xếp xen kẽ vào khuôn.
- Gia nhiệt ở nhiệt độ 190^0C trong thời gian 30 phút.
- Áp lực 40 kg/cm^2
- Thời gian ép 30 phút tính từ sau khi các thớt đạt nhiệt độ cài đặt.
- Sau đó tắt nhiệt, giữ nguyên áp lực trong 1h.
- Chờ khuôn nguội tự nhiên đến 80^0C.
- Tháo khuôn lấy sản phẩm.

2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu compozit PP –mat tre lai tạo mat thủy tinh

Vật liệu compozit PP – mat tre lai tạo mat thủy tinh được gia công bằng phương pháp ép khuôn nóng, tương tự phương pháp chế tạo vật liệu compozit mat tre. Phần chuẩn bị nguyên liệu đầu như sau:

- *Kiểu lai tạo vỏ cốt:*
  - + Lớp mat thủy tinh được xếp bên ngoài cùng.
  - + Các lớp mat tre được xếp ở giữa.
  - + Màng PP được xếp xen kẽ giữa các lớp mat tre và mat thủy tinh.
- *Kiểu lai tạo xen kẽ:*
  - + Mat tre, mat thủy tinh và màng PP được xếp xen kẽ: màng PP – mat thủy tinh – mat tre.



Hình 2. Kiểu lai tạo vỏ cốt.

2.3. Các phương pháp chế tạo mẫu compozit nhựa nhiệt rắn – luồng

2.3.1. Làm mẫu thử theo phương pháp bơm nhựa vào khuôn (RTM)

Sợi gia cường được đặt xen kẽ vào khuôn sao cho đạt được độ dày khuôn. Gắn chặt hai nửa khuôn nhưng không quá kín để khí trong khuôn được thoát ra ngoài trong quá trình bơm nhựa. Chuẩn bị nhựa và chất đóng rắn đưa vào bình chứa. Cắm đầu bơm vào van của khuôn, khởi động máy. Theo dõi đến khi nhựa trào ra đầu van thoát khí thì dừng máy. Tháo máy, dùng dung môi vệ sinh các chi tiết máy. Chờ cho mẫu đóng rắn hoàn toàn thì tháo khuôn, lấy mẫu, để ổn định rồi mang đi cắt mẫu thử nghiệm

2.3.2. Làm mẫu thử theo phương pháp hút nhựa bằng khuôn chân không (VIM)

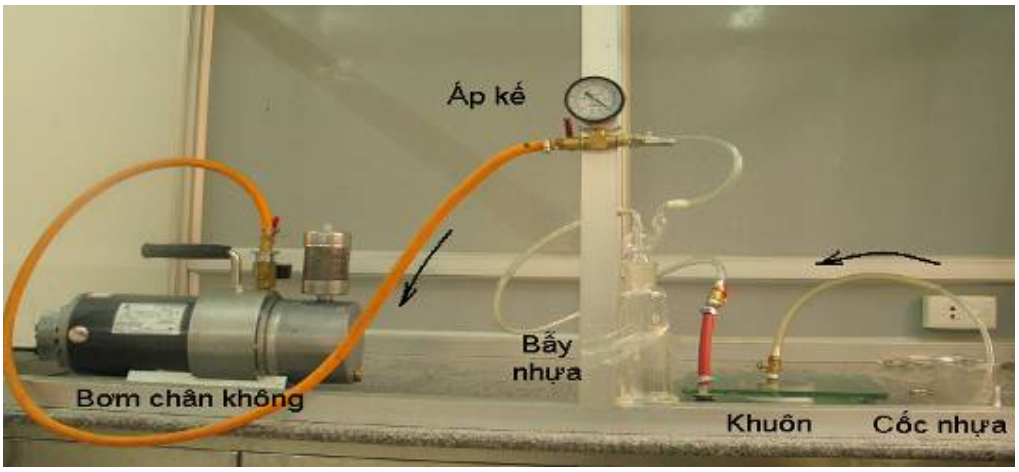
Sợi gia cường được đặt vào khuôn theo tính toán sao cho vừa đủ chiều dày khuôn. Gắn chặt khuôn rồi hút không khí trong khuôn. Kiểm tra độ kín khí của toàn bộ hệ. Trộn nhựa và chất đóng rắn trong thiết bị chứa. Khởi động lại máy bơm, chờ đến khi áp suất giảm tối đa thì hút nhựa vào. Điều chỉnh thiết bị sao cho áp suất âm trong khuôn luôn vào khoảng 0,6 atm. Theo dõi đến khi nhựa điền đầy khuôn thì ngừng hút nhựa, đợi cho áp suất âm trong khuôn ổn định tối đa thì tắt máy bơm. Chờ cho mẫu đóng rắn hoàn toàn thì tháo khuôn, lấy mẫu, để ổn định rồi mang đi cắt mẫu thử nghiệm.

2.3.3. Làm mẫu thử theo phương pháp hút nhựa bằng túi chân không (VIB)

Sợi gia cường được đặt lên khuôn phẳng với số lượng như trên. Đặt các lớp màng theo thứ tự rồi dùng băng dính dán chặt lớp màng bao ngoài vào bề mặt khuôn. Hút không khí trong hệ rồi kiểm tra độ kín khí. Chuẩn bị nhựa và chất đóng rắn bên ngoài rồi đưa vào hệ. Điều chỉnh áp suất âm trong khuôn vào khoảng 0,6 atm. Theo dõi đến khi nhựa thấm đầy các lớp sợi gia cường thì ngừng bơm nhựa. Tăng áp suất chân không lên tối đa rồi tắt máy bơm. Chờ mẫu đóng rắn hoàn toàn rồi tháo mẫu, để ổn định rồi đem đi thử nghiệm.

2.3.4. Làm mẫu thử theo phương pháp lăn ép bằng tay có hỗ trợ chân không (VAT)

Mẫu với lượng sợi và nhựa tương đương được chế tạo theo phương pháp lăn ép bằng tay trên khuôn. Đặt các lớp màng lên mẫu theo đúng thứ tự rồi đưa vào túi kín. Bật máy bơm cho hút hết không khí trong túi rồi ngưng. Chờ cho mẫu đóng rắn hoàn toàn, tháo mẫu, để ổn định rồi mang đi thử nghiệm.



Hình 3. Sơ đồ hệ thống hút chân không

3. Các phương pháp thử nghiệm

3.1. Xác định tính chất của sợi luồng

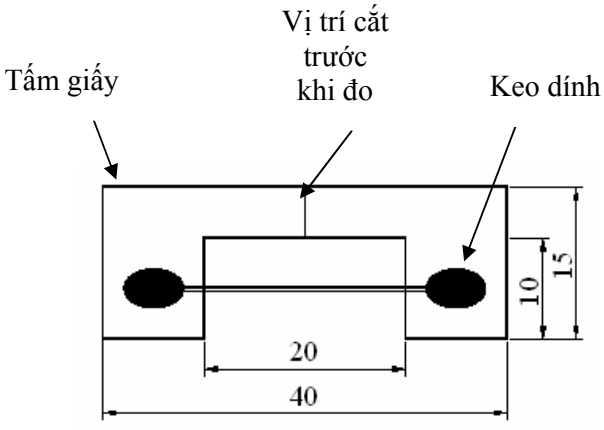
3.3.1. Đo độ bền kéo của sợi

Chuẩn bị mẫu: Mỗi sợi được gắn trên tấm giấy có kích thước được trình bày trên hình 4. Chiều dài sợi 20mm, mỗi sợi được gắn hai đầu lên tấm giấy bằng keo 502, sấy mẫu sợi ở nhiệt độ 80^0C trong 2h trước khi chuẩn bị. Đo trên máy LLOYD0,5KN của Anh, tốc độ kéo 5mm/phút. Đặt tấm giấy vào hai đầu đo, kẹp chặt, dùng kéo cắt tấm giấy thể hiện trên hình 4, rồi tiến hành đo.

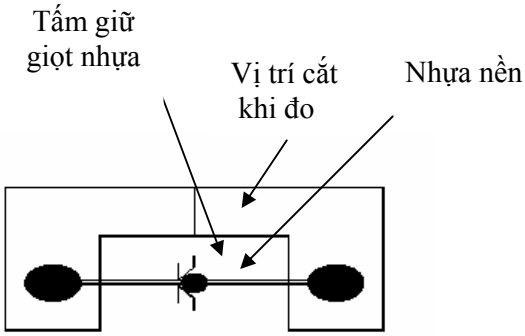
Xác suất tích tụ độ bền của sợi luồng được thể hiện trên đường phân bố Weibull, dựa trên cơ sở hàm sau:

$$F(t) = 1 - \exp\left[-(\frac{t}{\alpha})^{\beta}\right] \quad (3.1)$$

Trong đó α, β là thông số hình dạng và đơn vị đo.



Hình 4. Mẫu đo độ bền sợi luồng



Hình 5. Mẫu đo độ bền bám dính

3.1.2. Đo độ bền bám dính sợi luồng – nhựa nền

Chuẩn bị mẫu: Dùng mẫu sợi luồng ở trên, nhỏ nhựa nền lên sợi thành giọt tròn rất nhỏ bao quanh sợi. Dùng một tấm đồng mỏng uốn vuông góc, phần ngắn có rãnh nhỏ hơn đường kính giọt nhựa để giữ giọt nhựa còn phần gài đi vào đầu kẹp của máy. (Xem hình 5).

Đo trên máy LLOYD 0,5KN của Anh, tốc độ kéo 5mm/phút. Đặt mẫu vào đầu đo, dùng kéo cắt tấm giấy rồi tiến hành đo.

Độ bền bám dính được xác định theo công thức sau:

$$\Gamma = \frac{F}{\Pi D_f L} \tag{3.2}$$

Trong đó: D_f là đường kính sợi

L là chiều dài nhúng trong nhựa nền.

3.1.3. Phương pháp phân tích góc tiếp xúc DCA.

Khả năng thấm ướt cũng như công kết dính giữa sợi gia cường và nhựa nền được xác định thông qua việc đo góc tiếp xúc trên máy Cahn DCA 315 (Mỹ). DCA là kỹ thuật phân tích bề mặt trong đó có góc tiếp xúc θ tại bề mặt rắn/lỏng/khí. Góc tiếp xúc của sợi luồng và nhựa nền được đo sử dụng kỹ thuật Wilhelmy. Dung dịch sử dụng để nhúng là nước cất khử ion, etylen glycol, glyxerin, diiodometan. Góc tiếp xúc, năng lượng kết dính, các thành phần cho và nhận, giới hạn năng lượng tự do phân cực và phân tán của sợi và nhựa nền được xác định. Công thức cơ bản cho phương pháp Wilhelmy như sau:

$$F = mg + P.\gamma_{LV}.\cos\theta - F_b \tag{3.3}$$

Trong đó: F là tổng lực tương tác giữa chất lỏng và chất rắn.

m là khối lượng của đĩa

g là gia tốc trọng trường

F_b là lực đẩy Achimet

P chu vi chất rắn thấm ướt

γ_{LV} Sức căng bề mặt của chất lỏng

θ Góc tiếp xúc

Vậy hiệu M = F - mg là công thức lực cần đo. Vì lực đẩy Achimet có giá trị bằng 0 tại bề mặt phân chia pha. Do đó công thức (3.3) có thể viết lại như sau:

$$\cos\theta = \frac{Mg}{\Pi D\gamma_{LV}} \tag{3.4}$$

Góc tiếp xúc advancing, θ_{adv} là góc đo từ trên xuống dưới qua vùng bề mặt không bị thấm ướt, còn góc tiếp xúc receding, θ_{rec} là góc đo từ dưới lên qua vùng bề mặt đã thấm ướt. Vì vậy từ giá trị về θ_{adv} cho ta biết về tính chất kỵ nước của bề mặt cần đo, ngược lại giá trị θ_{rec} cho ta biết về tính chất ưa nước của bề mặt.

- Thành phần axit-bazơ (hoặc liên kết hydro) bao gồm thành phần nhận eleectron γ^+ và cho electron γ^-, chúng được xác định theo công thức sau:

$$\gamma_S{}^{AB} = 2\left(\gamma_S{}^{+}\gamma_S{}^{-}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.5}$$

Trong đó γ_s là năng lượng bề mặt chất rắn. γ_s^+, γ_s^-, γ_s^{LW} lần lượt là thành phần axit, bazơ và Lifshitz-Vander Waals của năng lượng bề mặt chất rắn.

Tính các thành phần trên theo biến đổi công thức young-Dupre về công kết dính được đưa ra như sau:

$$\gamma\ (1+\cos\theta) = 2(\gamma_S{}^{LW}\gamma_L{}^{LW})^{\frac{1}{2}} + 2\left[(\gamma_S{}^{-}\gamma_L{}^{+})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S{}^{+}\gamma_L{}^{-})^{\frac{1}{2}}\right] \tag{3.6}$$

γ_l, γ_l^{LW}, γ_l^{+} và γ_l^{-} được biết qua dung môi thử, cosθ có thể xác định qua công thức (3.5).

- Tương tác Lifshitz – van der Waals được đánh giá qua giá trị năng lượng bề mặt của chất lỏng, chất rắn và góc tiếp xúc của dung môi không phân cực là loại dung môi không chứa thành phần axit và bazơ, ví dụ như diiodometan trên bề mặt chất rắn. Có thể tính toán γ_s^{LW} theo công thức sau:

$$\gamma_l(1+\cos\theta) = 2(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{0,5} \quad (3.7)$$

- Công kết dính hay sức căng bề mặt của chất rắn không thể đo trực tiếp vì công thức bề mặt của chúng rất phức tạp. Nhiều phương pháp đo gián tiếp đã được sử dụng để xác định sức căng bề mặt của chất rắn như phương pháp đồ thị Zisman, phương pháp tính trung bình Geometric và Harmonic đã được sử dụng phổ biến.

Phương pháp tính trung bình Geometric được đề xuất bởi Girafalco và Good, sau đó được Fowkes, Owens và Wendt mở rộng thêm, phương pháp này thừa nhận rằng năng lượng bề mặt (hay sức căng bề mặt) của chất rắn bao gồm có hai thành phần: thành phần có cực (γ^p) và thành phần phân tán (γ^d), và thể hiện như sau:

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (3.8)$$

Để tính được giá trị γ^p, γ^d Owens – Wendt đã đưa ra công thức sau:

$$\gamma_l(1+\cos\theta) = 2(\gamma_s^d\gamma_l^p)^{0,5} + 2(\gamma_s^p\gamma_l^d)^{0,5} \quad (3.9)$$

Trong đó γ_l, γ_l^p, γ_l^d đã biết từ số liệu của dung môi thử và γ_s^p, γ_s^d có thể tính toán từ góc tiếp xúc. Thậm chí thành phần phân tán và thành phần axit - bazơ của cả sợi và nhựa nền cũng có thể tính toán được. Có thể tính công kết dính, W_a giữa sợi và nhựa nền tại vùng tương tác pha bằng cách sử dụng công thức sau:

$$W_a = 2[(\gamma_F^{LW}\gamma_m^{LW})^{0,5}) + (\gamma_F^+\gamma_m^-)^{0,5} + (\gamma_F^-\gamma_m^+)^{0,5}] \quad (10)$$

Hoặc được tính qua góc tiếp xúc theo phương trình sau:

$$W_a = \gamma_l(1+\cos\theta) = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (11)$$

** Chuẩn bị mẫu đo:*

Các mẫu được đo trên máy Cahn DCA 315 ở nhiệt độ 22^0C trong điều kiện không khí phòng. Các dung môi sử dụng là nước khử ion, etylenglycol, glyxerin, diiodometan với tính chất vật lý và sức căng bề mặt được trình bày trong bảng các thành phần năng lượng bề mặt (mJ/m^2) của các dung dịch thử sau:

Dung môi	γ_l^T	γ_l^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ^d	γ^p
Glyxerin	63,4	37,4	26	9,08	18,6	37,4	26
Etylen glycol	48	29	19	1,92	47,4	29	19
Nước	72,8	21,8	51	65	10	21,8	51
Diodometan	50,8	50,8		-		50,8	0

Màng polypropylen (PP) và PPMA (PP chứa 8% PP-g-MA) sử dụng để chế tạo compozit gia cường bằng mat luồng được dùng để phân tích các thông số thấm ướt, với bề dày 1,5 mm.

Sợi luồng xử lý và không xử lý dùng để đo có đường kính khoảng 0,2-0,3 mm, chiều dài khoảng 10mm. Mỗi thí nghiệm đo 15-20 mẫu.

3.2. Phương pháp xác định tính chất của vật liệu compozit

3.2.1. Độ bền kéo.

Mẫu đo có hình mái chèo, kích thước theo tiêu chuẩn ISO 527-1. Đo trên máy INSTRON 5582-100KN (Mỹ). Tốc độ kéo 5 mm/phút, tại 25^{o}C, độ ẩm 70%. Độ bền kéo đứt σ_k tính theo công thức:

$$\sigma_k = \frac{F}{S_o} \quad , [MPa]$$

Trong đó: F: tác dụng lên mẫu, N

S_o: diện tích mặt cắt ngang ban đầu của mẫu, mm^2

3.2.2. Độ bền uốn.

Mẫu đo có hình khối thanh, kích thước theo tiêu chuẩn ISO 178-1993. Đo trên máy INSTRON 5582-100KN (Mỹ). Tốc độ uốn 5mm/phút, tại 25^{o}C, độ ẩm 70% .

Độ bền uốn σ_u được xác định theo công thức:

$$\sigma_u = \frac{3FL}{h^2 b}, [MPa]$$

Trong đó: F: lực tác dụng lên mẫu, N

L: khoảng cách giữa hai gối đỡ, mm

b: chiều rộng của mẫu, mm

h: chiều dày của mẫu, mm

3.2.3. Độ bền va đập

Độ bền va đập được xác định trên máy Radmana ITR - 2000 theo tiêu chuẩn ISO 179-1993. Tốc độ 3,5 m/s, đo trong môi trường không khí, nhiệt độ 25^{o}C, độ ẩm 75%. Kích thước mẫu đo: 120 × 10 × 4 mm.

Độ bền va đập Charpy (a_{av}) được xác định theo công thức:

$$a_{av} = \frac{W}{b.h}.10^{-3}, \text{ KJ/m}^2$$

trong đó: W – năng lượng phá hủy mẫu, J

b – chiều rộng mẫu, mm

h – chiều dày mẫu, mm.

3.2.4. Phương pháp xác định độ hấp thụ nước, ẩm và hệ số khuếch tán của nước và ẩm vào vật liệu

Theo phương pháp dùng kiểm tra tính chất hấp thụ ẩm và điều kiện cân bằng của vật liệu polyme compozit ASTM D5229, hàm lượng ẩm được tính theo công thức:

$$M = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100\ (\%)$$

Trong đó:

M_t: khối lượng mẫu tại thời điểm t, (g).

M_0: khối lượng mẫu khô ban đầu, (g).

Hệ số khuếch tán của một chất lỏng xâm thực vào polyme được coi là một chỉ số quan trọng để đánh giá khả năng tự bảo vệ của vật liệu polyme. Người ta xác định hệ số này dựa trên phương trình Fick về sự khuếch tán của hơi và chất lỏng vào chất rắn cho dòng không xác định trong quá trình thuận nghịch:

$$M = M_{\max}\left[1 - \exp(-7{,}3)\left(\frac{D_x t}{h^2}\right)\right]$$

Trong đó:

M: hàm lượng ẩm tại thời gian t, (%).

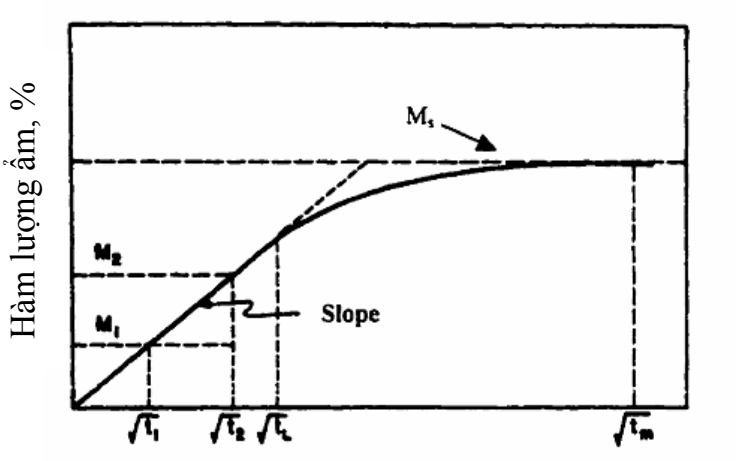
M_{max}: hàm lượng ẩm lớn nhất, (%).

D_x: hệ số khuếch tán mm/s^2.

h: độ dày của mẫu, mm.

Hệ số khuếch tán D_x trong thực nghiệm được tính theo phương trình sau:

$$D_x = \pi\left(\frac{h}{4M_{max}}\right)^2\left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right)^2$$



Căn bậc hai của thời gian, $\sqrt{t}$

Khi ngâm mẫu vào chất lỏng, các phân tử sẽ chuyển động từ chỗ có nồng độ cao đến nơi có nồng độ thấp. Bên cạnh sự khuếch tán, còn có sự hấp phụ và nhả hấp phụ chất lỏng. Sự chuyển động của chất lỏng kéo dài đến khi thiết lập cân bằng động giữa chất lỏng – polyme, đặc trưng bởi M_{max}. Đối với nhiều loại vật liệu, M_{max} được xác định bằng cách ngâm mẫu vào chất lỏng đến khối lượng không đổi.

3.2.5. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng TGA.

Độ tổn hao khối lượng bởi nhiệt được đo trên máy phân tích nhiệt TGA 503 BARH của Đức với tốc độ tăng nhiệt 10^{o}C/phút và tốc độ hạ nhiệt là 20^{o}C/phút.

Một số thiết bị đo tính chất và kiểm tra cấu trúc của vật liệu:



Kính hiển vi điện tử quét JE OLJMS 6360 LV

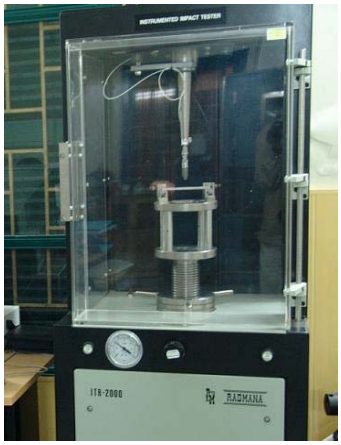




Máy chụp phổ hồng ngoại Tensor 27 của Brucker



Máy đo độ bền kéo, uốn TG INSTRON 5582-100KN



Máy đo độ bền va đập Radmana ITR - 2000

Máy phân tích nhiệt

ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ ĐỀ TÀI

Trong quá trình thực hiện đề tài, đã tiến hành các nghiên cứu khá toàn diện và chi tiết về các quá trình tách và xử lý sợi luồng với mục đích làm sợi gia cường cho vật liệu polyme compozit. Đây là những kết quả đầu tiên trong lĩnh vực này đươc thực hiện ở Việt Nam. Các kết quả nghiên cứu này có thể làm cơ sở khoa học cho việc triển khai sản xuất sợi tre, luồng dùng cho các ứng dụng công nghiệp, dân dụng và xuất khẩu.

Đề tài đã khảo sát các phương pháp khác nhau để tách sợi, từ cây luồng (tách cơ học, kết hợp cơ học và hóa học, tách nổ bằng hơi nước). Trên cơ sở đó đã xây dựng được qui trình tách sợi bằng phương pháp tách cơ học kết hợp xử lý hóa học. Bằng cách này đã thu được sợi luồng đường kính trung bình dưới 100 μm, độ bền nằm trong khoảng 300-400 MPa. Các đặc trưng này của sợi luồng khá phù hợp với một số kết quả nghiên cứu ở nước ngoài (Nhật, Bỉ).

Đã xây dựng qui trình chế tạo sợi ngắn (chiều dài dưới 1000 μm) và mat từ sợi luồng thu được. Từ đó xây dựng hai dây chuyền công nghệ (qui mô thí nghiệm) để chế tạo sợi ngắn và mat. Đồng thời cũng thiết kế, chế tạo các thiết bị chính của dây chuyền, lắp đặt và vận hành đạt công suất 10 kg sản phẩm/giờ.

Từ các sản phẩm sợi thu được, đề tài đã chế tạo được 2 nhóm vật liệu polyme compozit với 8 loại khác nhau:

a. Vật liệu gia cường bằng sợi ngắn, bao gồm:

   - Vật liệu PP - sợi ngắn
   - Vật liệu epoxy - sợi ngắn
   - Vật liệu lai tạo PEKN - sợi ngắn luồng/thủy tinh.

b. Vật liệu gia cường bằng mat, bao gồm:

- Vật liệu PP – mat
- Vật liệu PEKN – mat
- Vật liệu Epoxy – mat
- Vật liệu lai tạo PEKN – mat luồng/thủy tinh
- Vật liệu lai tạo PP – mat luồng/thủy tinh

Các vật liệu trên đều đạt các chỉ tiêu độ bền đã đăng ký trong thuyết minh đề tài. Đã nộp 01 đơn đăng ký sáng chế về vật liệu PP - sợi ngắn.

Một số kết quả của đề tài đã được báo cáo tại các Hội nghị Khoa học trong và ngoài nước, đã thu hút được sự chú ý của các nhà Khoa học. Trên cơ sở đó đã mở ra được hướng hợp tác Quốc tế trong nghiên cứu phát triển vật liệu compozit sợi tre, luồng.

Về mặt đào tạo, đã có hơn 20 sinh viên năm cuối Đại học Bách khoa Hà Nội thực hiện các nghiên cứu tốt nghiệp theo các nội dung đề tài. Đã bảo vệ được 4 luận văn cao học từ các kết quả đề tài. Ngoài ra, trên cơ sở phát triển các kết quả của đề tài, đang thực hiện 3 luận án tiến sĩ, 2 luận văn thạc sĩ và một số đề tài sinh viên nghiên cứu khoa học.

Nhìn chung, đề tài đã thực hiện đầy đủ các nội dung đăng ký trong Thuyết minh đề tài. Các kết quả thu được có độ tin cậy cao và đang tiếp tục đựơc triển khai theo hai hướng:

- Phát triển các ứng dụng công nghiệp, bao gồm cả chế tạo sợi tre, luồng quy mô bán sản xuất và chế tạo sản phẩm (phục vụ trước hết cho công nghiệp phụ trợ ngành sản xuất ôtô)

- Phát triển hợp tác Quốc tế trong nghiên cứu vật liệu compozit sợi tự nhiên, bao gồm các nghiên cứu về cấu trúc sợi, công nghệ xử lý sợi cao cấp và một số công nghệ cao để chế tạo vật liệu compozit sợi tự nhiên.

KẾT LUẬN

1. Trên cơ sở khảo sát các phương pháp tách sợi tre, luồng bằng các tác nhân khác nhau (cơ học, hóa học, hơi nước quá nhiệt) đã xây dựng được phương pháp kết hợp để tách sợi khỏi thân cây. Phương pháp này bao gồm xử lý kiềm nóng (0,5N, 80^0C, 2 giờ) hoặc nguội (0,1N, 72 giờ) sau đó tách bằng cơ học.

Sợi luồng sau khi tách có đường kính trung bình dưới 100 μm và có thể sử dụng để chế tạo sợi ngắn hoặc mát.

2. Đã xây dựng được quy trình chế tạo sợi luồng ngắn, với đường kính trung bình dưới 20 μm, chiều dài 160-1000 μm. Các kết quả khảo sát cho thấy việc xử lý kiềm trước (phương pháp ướt) hoặc sau (phương pháp khô) khi tạo sợi cho kết quả xử lý gần như nhau.

3. Đã xây dựng hai dây chuyền công nghệ chế tạo sợi ngắn và mát luồng dựa trên các quy trình tương ứng nêu trên. Đã thiết kế và chế tạo được các thiết bị chính của dây chuyền, bao gồm nồi xử lý kiềm nóng, máy đánh sợi (cào tách), máy rải sợi, hệ thống phân phối và chế tạo mát thành phẩm. Các thiết bị trên đã được lắp đặt, vận hành, bảo đảm công suất 10 kg mát/giờ.

4. Từ sợi luồng ngắn thu được theo quy trình của đề tài đã chế tạo được một số vật liệu compozit với nền nhựa khác nhau:

a. Vật liệu PP-sợi ngắn:

- Độ bền kéo 39,5 MPa
- Độ bền uốn 65 MPa

b. Vật liệu epoxy-sợi ngắn

- Độ bền kéo 67-73 MPa
- Độ bền uốn 90-114 MPa

c. Vật liệu lai tạo PEKN-luồng-thủy tinh

- Độ bền kéo 20-22 MPa
- Độ bền uốn 70-72 MPa
- Độ bền va đập 2,7-3 KJ/m^2

Trong ba loại vật liệu trên, vật liệu PP-luồng có khả năng chịu nước tốt hơn cả, thể hiện ở độ hút nước nhỏ nhất (4,6% sau 21 ngày ngâm nước). Vật liệu epoxy-luồng hút nước nhiều nhất, tới 20%, còn vật liệu lai tạo PEKN-luồng-thủy tinh giữ vị trí trung gian.

5. Từ sợi mat thu được theo quy trình của đề tài đã chế tạo được một số vật liệu compozit với nền nhựa khác nhau:

a. Vật liệu PP-mát luồng:

- Độ bền kéo 50 MPa
- Độ bền uốn 68-77 MPa
- Độ bền va đập 10-11 KJ/m^2

b. Vật liệu lai tạo PP-luồng-thủy tinh

- Độ bền kéo 67-73 MPa
- Độ bền uốn 90-114 MPa
- Độ bền va đập 22-26 KJ/m^2

Trong vật liệu lai tạo này, kết cấu xen kẽ có độ bền cao hơn kết cấu vỏ cốt.

c. Vật liệu PEKN-mát luồng

- Độ bền kéo 50-68 MPa
- Độ bền uốn 61-73 MPa
- Độ bền va đập 9-11,4 KJ/m^2

d. Vật liệu lai tạo PEKN-luồng-thủy tinh

- Độ bền kéo 86 MPa
- Độ bền uốn 99,8 MPa
- Độ bền va đập 20 KJ/m^2

e. Vật liệu Epoxy – luồng

- Độ bền uốn 70-87 MPa
- Độ bền va đập 4-6 KJ/m^2

6. Các kết quả khảo sát một số kỹ thuật hỗ trợ chân không để chế tạo vật liệu compozit PEKN và mát luồng cho thấy phương pháp tạo hình bằng lăn ép có hỗ trợ hút chân không (VAT) có khả năng tạo ra vật liệu với hàm lượng sợi tre cao và các thông số độ bền lớn hơn cả:

- Hàm lượng sợi luồng 32,2%, gấp 1,5 lần so với phương pháp lăn ép bằng tay.

- Độ bền kéo 68,23 MPa, độ bền uốn 73,95 MPa, độ bền va đập 11,38 KJ/m^2, cao hơn các chỉ số tương ứng của vật liệu lăn ép bằng tay 20-40%.

7. Việc sử dụng sợi thủy tinh lai tạo với sợi luồng làm tăng độ bền vật liệu lên đáng kể. Sợi thủy tinh còn có tác dụng làm giảm độ hút nước, hút ẩm của vật liệu compozit gia cường bằng sợi luồng, giữ cho kích thước vật liệu ổn định hơn trong môi trường ẩm.

8. Từ các định hướng nghiên cứu của đề tài đã đào tạo được:

- 4 thạc sĩ

- 20 kỹ sư ngành vật liệu polyme .

Ngoài ra, đang tiếp tục đào tạo 3 nghiên cứu sinh, 2 học viên cao học và một số sinh viên tham gia nghiên cứu khoa học.

9. Các kết quả của đề tài được công bố trong 8 bài báo khoa học trong nước, 1 bài báo khoa học tại Hội nghị khoa học quốc tế và 1 đơn đăng ký sáng chế.

CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. Phan Thị Minh Ngọc, Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Thúy Hằng, Ảnh hưởng của chất trợ tương hợp PPMA đến tính chất cơ học của vật liệu polypropylen gia cường bằng mát luồng, TCHH, T.45, N3A, tr.77-84 (2007).
2. Phan Thị Minh Ngọc, Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Thúy Hằng, Nghiên cứu chế tạo vật liệu polypropylen compozit lai tạo mát tre-mát thủy tinh, TCHH, T.45, N3A, tr.85-91 (2007).
3. Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Thị Thủy, Cotton luồng và vật liệu compozit sợi cotton luồng, TCHH, T.45, N.3A, tr.100-103 (2007).
4. Trần Vĩnh Diệu, Phạm Gia Huân, Khảo sát công nghệ chế tạo vật liệu polyme compozit trên cơ sở nhựa PEKN gia cường sợi thủy tinh và sợi tre bằng phương pháp hút chân không và một số tính chất sản phẩm, TCHH, T.45, N.3A, tr.118-125 (2007).
5. Trần Vĩnh Diệu, Phan Thị Tuyết Mai, Trần Hải Ninh, Tính chất cơ học của vật liệu compozit trên cơ sở nhựa PP gia cường mát luồng, TCHH, T.45, N.3A, tr.170-175 (2007).
6. Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Anh Hiệp, Cotton tre và vật liệu compozit trên cơ sở nhựa epoxy gia cường bằng cotton tre, TCHH, T.45, N.3A, tr.176-182 (2007).
7. Trần Vĩnh Diệu, Bùi Chương, Nguyễn Huy Tùng, Nguyễn Phạm Duy Linh, Nguyễn Việt Anh, Nghiên cứu ứng dụng vật liệu compozit PP-tre để chế tạo giá thể vi sinh dùng trong xử lý nước thải, TCHH, T.45, N.3A, tr.221-225 (2007).
8. Chuong Bui, Vinh Dieu Tran, Huy Tung Nguyen, Phuong Hoa Ta, Pham Duy Linh Nguyen, Minh Duc Vu, Study on Application of Vietnamese bamboo Fibre for Composite Materials, Proceedings of JSPS Asia-Africa Science Platform Program on Neo-fibre Technology, Seminar Series 4, Korea (2009).
9. Trần Vĩnh Diệu, Bùi Chương và các cộng sự, Bài Tổng quan: Nghiên cứu và ứng dụng của sợi tre và sợi đay làm chất gia cường cho vật liệu polyme compozit ở Việt Nam, TCHH, T.47, N2, tr.236-246 (2009).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bansal, Arun K, Zoolagud, S.S. Ingenta connect Bamboo composites – Material of the Future. Journal of Bamboo and Rattan, V.1, N.2, p.119 – 130 (2002).
2. A.K.Bledzki.J. Gassan. *Composites Reinforced with Cellulose Based Fiber*. Pro. Polym. Sci. V.24, p.221-274 (1999).
3. Seema Jain, Rakesh Kumar. Processing of Bamboo Fiber Reinforced Plastic Composites. Materials and Manufacturing Processes, V.9, N.5, p.813 – 828, (1992).
4. Seema Jain, Rakesh Kumar. *Mechanical Behaviour of Bamboo and Bamboo Composite*. J. Mater. Sci, V.27, p.4598 – 4604, (1992).
5. D. NaBi Saheb and J.P.Jog. *Natural Fiber Polymer Composites*. A Review, Advances in Polymer Technology, V.18, N.4, p.351 -363,(1999).
6. Lê Châu Thanh. *Hóa học gỗ và xenlulô*. Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1980.
7. 15. Viện giấy và xenlulô. *Sử dụng tre nứa làm nguyên liệu giấy*. Nhà xuất bản nông nghiệp, (1998).
8. Abhijit P. Deshpande, M. Bhaskar Rao, C. Lakshmana Rao. *Extraction of Bamboo Fibers and their Use Reiforced in Polymeric composites.* J. Appl. Polym. Sci. V.76, p.83 – 92, (2000).
9. *Kết quả nghiên cứu khoa học và công nghệ lâm nghiệp* 1992 – 1995, Nhà xuất bản Nông nghiệp, 1996.
10. Trần Vĩnh Diệu, Nguyễn Phạm Duy Linh, Đào Minh Anh, *Nghiên cứu ảnh hưởng của xử lý bề mặt sợi tre bằng anhydric axetic đến tính chất kéo của vật liệu polyme composites trên cơ sở nhựa polypropylen*, Tạp chí hoá học, T.43, N.4, tr.279-283, (2005).
11. Trần Vĩnh Diệu, Lê Thị Phái, Phan Minh Ngọc, Lê Phương Thảo, Lê Hồng Quang. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa polypropylen gia cường bằng sợi đay*. Tạp chí hoá học, T.40, N3A, tr.8-13, (2002).
12. Kazuya Okubo, Torufuji, Yuzoyamamoto, *Development of Bamboo based Polymer Composites and their Mechanical Properites*, Composites, Part A35, p.363 – 383, (2004).
13. www.takehiro.co.jp/.
14. Kazoya Okubo, Toru Fujii and Naoya Yamashita, "*Improvement of Interfacial Adhension in Bamboo Polyme Composite Enhanced with Micro*

– *Fibrillated Cellulose*", JSME International Journal, V.48, N.4, p.199-204, (2005).

15. A.K.Bledzki, S.Keihmane, and J.Gassan, "*Natural Vegetable Fiber Composites*", Journal of Applied Polyme Science, V.59, p.1329-1336, (1996).

16. Prabhu Kandachar and Rik Brouwer, "*Applications of Bio-Composites in Industrial Products"*, Mat.Res.Sos.Symp.Proc.V.702, (2002).

17. Paul Wanbua, *"Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?"*, Composites Science and Technology, V.63, N.9, p.1254-1264, (2003).

18. Dr.-Ing.Dipl.-Chem.Ulrich.Riedel, Dipl.-Ing.Jörg Nickel, "*Applications of Nature Fiber Composites for Constructive Parts in Aerospace, Automobiles, and other Areas*", D-38108 Braunschweig, Germany.

19. G.Bogoeva-Gaceva, *"Natural Fiber Eco-composites"*, Polyme Composite, p.98-107, (2007).

20. Phan Thị Minh Ngọc, Vũ Thị Kim Dung, *"Nghiên cứu chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa polypropylen gia cường bằng hệ sợi lai tạo dừa- thủy tinh"*, Tạp chí Hóa học, T.40, N.3A, tr.21-27, (2002).

21. Moe Moe Thwe, Kin Liao, "*Characterization of bamboo-glass fiber reinforced polyme matrix hybrid composite*", Journal of Materials Sci. Letters 19, p.1873-1876, (2000).

22. Moe Moe Thwe, Kin Liao, "*Tensile behavious of bamboo-glass fiber reinforced polyme matrix hybrid composite*", Plastics, Rubber and Composites, p.422-430, (2002).

23. Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu, "*Structure and Properties of Composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effect of polypropylene molecular weight*", European Polyme Journal 42, p.1059-1068, (2006).

24. Xiao Li, "*Physical, Chemical and Mechanical Properties of Bamboo and its utilization potential for fibreboard manufacturing*", Chinese Academy of Forestry, (2004).

25. E.Roddríguez, R.Petrucei, D.Puglia, J.M.Kenny and Analía Vázquez, *"Characterization of Composites Based on Natural and Glass Fibers Obtained by Vacuum Infusion",* Journal of Composite Materials, V.39, p.265-282, (2005).

26. Alann André, "*Fibers for Strengthening of Timber Structures*", Luleå University of Technology, 2006.

27. D.Puglia, A.Tomassucci and J.M.Kennny, "*Processing, Properties and Stability of Biodegradable Composite Based on Mater-Bi® and Cellulose Fibers*", University of Perugia, Polym.Adv.Technol. V.14, p.749-756, (2003).

28. Ajay Karmarkar, S.S.Chauhan, Jayant M.Modak, Mans Chanda, *"Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composite: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group"*. Composites: Part A, 38, p.227-233, (2007).

29. Tibor Czighny, *"Discontinuous Basalt Fiber-Reinforced Hybrid Composites"*, Department of Polymer Engineering, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary, Chapt. 17, p.209-328.

30. Mohini Saxena and V.Sorna Gowri, *"Studies on Bamboo Polymer Composites With Polyester Amide Polyol as Interfacial Agent"*, Polymer Composites, V.24, p.428-436, (2003).

31. Trần Vĩnh Diệu, Lê Thị Phái, Lê Phương Thảo, *"Nghiên cứu chế tạo vật liệu PC trên cơ sở nhựa polyester không no gia cường bằng hệ sợi lai tạo đay- thủy tinh theo cấu trúc xen kẽ và cấu trúc vỏ cốt"*, Tạp chí Hóa học, V.40, N.3A, tr.1-7, (2002).

32. Laurent Warnet & Remko Akkerman, " *Constituents and manufacturing technicals*", Composite course 2007 – Univer. of Twente.

33. Karger-Kocsic, "*Polypropylene*", Kluwer Academic Publishers, p.527-544, (1999).

CÁC PHỤ LỤC KÈM THEO

MỘT SỐ HÌNH ẢNH SẢN PHẨM CỦA ĐỀ TÀI



Sợi luồng tách bằng phương pháp tách nổ trong hơi nước quá nhiệt



Sợi cotton luồng



Bát hoa bằng vật liệu PP-luồng



Tấm mát luồng



Nắp che máy ôtô khách (Công nghệ ép hỗ trợ chân không)



Hệ thống máy tạo mát



Hệ thống máy tạo mát



Hệ thống máy tạo mát



Hệ thống cuộn mát



Hệ thống cuộn mát



Máy rải sợi