

Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp gia công và hàm lượng xơ da đến tính chất vật liệu compozit nền nhựa epoxy

Study the Influence of Mixing Methods and Leather Fiber Content on Properties of Epoxy Composite

Bùi Văn Huân*, Nguyễn Phạm Duy Linh, Nguyễn Thị Duyên

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đề tài soạn: 23-1-2018; chấp nhận đăng: 20-3-2019

Tóm tắt

Da thuộc là vật liệu truyền thống để sản xuất giày và sản phẩm da, do vậy ở nước ta, hàng năm, ngành Da giày thải ra lượng lớn da thuộc phế liệu. Trong nghiên cứu này, da thuộc phế liệu được nghiền xé thành dạng xơ da có đường kính $0,08 \pm 0,3$ mm, chiều dài 5 ± 15 mm. Xơ da được trộn với nhựa nền epoxy cùng các chất phụ gia bằng các phương pháp trộn ép, thấm nhựa trước còn gọi là trộn masterbatch, điển nhựa vào khuôn RTM. Các mẫu vật liệu compozit được thử nghiệm độ bền đứt, độ bền uốn, độ bền va đập và độ hút nước. Hình thái học của vật liệu compozit được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả cho thấy phương pháp trộn masterbatch cho kết quả tốt, phù hợp để trộn xơ da với nhựa epoxy. Với phương pháp trộn này, vật liệu compozit nền nhựa epoxy có hàm lượng xơ da 40% khối lượng cho các tính chất cơ lý tốt, độ hút nước tối đa 6,2%, cũng như khả năng phân tán các pha trong vật liệu tốt nhất.

Từ khóa: Compozit xơ da, xơ da thuộc, xơ da epoxy

Abstract

Leather is a traditional material for making shoes and leather products, so in Vietnam, every year, large amounts of chrome tanned leather wastes are generated. In this study, the dry leather waste was grounded in a hammer miller, to get short leather fibers with a diameter of 0.08 ± 0.3 mm, length 5 ± 15 mm. Fibers are mixed with epoxy resin added additives by traditional mixing method, resin pre-mixing that called master batch mixing method and resin transfer molding RTM method. Composite samples were tested for breaking strength, bending strength, impact strength and water absorption. The morphology of the composite material was observed by scanning electron microscope SEM. The results show that the master batch mixing method gives good results, suitable for mixing leather fibers with epoxy resin. With this method of mixing, the epoxy resin composite with leather fiber content of 40% obtains good mechanical properties, maximum water absorption 6.2%, as well as, the best disperses phases in material.

Keywords: Composite epoxy/leather, composite leather, leather fiber.

1. Đặt vấn đề

Hàng năm ngành Da giày nước ta thải vào môi trường gần 100 ngàn tấn da thuộc phế liệu và con số này sẽ tăng gấp đôi vào năm 2025. Hiện nay, loại chất thải rắn này đang được xử lý bằng cách chôn lấp hoặc đốt bỏ nên gây ô nhiễm môi trường [1]. Những năm gần đây, với xu hướng sản xuất xanh, trên thế giới đã có nhiều công ty, nhiều nhà nghiên cứu quan tâm sử dụng da thuộc phế liệu kết hợp với các loại polime khác nhau: Epoxy [2], nhựa gốc phenol [3], các nhựa nhiệt dẻo như: polyvinyl butyral [4], polyvinyl clorua [5, 6], polymethyl methacrylat..., các loại cao su tổng hợp ... để chế tạo vật liệu compozit. Ở nước ta phế liệu da thuộc bắt đầu được quan tâm nghiên cứu để chế tạo các loại vật liệu

compozit. Kết quả của nghiên cứu [7] cho thấy có thể sử dụng xơ da thuộc phế liệu kết hợp với nhựa nền epoxy để chế tạo vật liệu compozit có các tính chất cơ học tốt và khả năng hút nước, trương nở thấp. Vật liệu compozit epoxy xơ da với hàm lượng xơ da 40% khối lượng, được nén ép định hình trong thời gian 2h ở nhiệt độ 60°C và áp lực ép 5 atm cho kết quả tốt nhất.

Xơ da có tỷ trọng thấp, do vậy với hàm lượng xơ nhỏ, thể tích nguyên liệu xơ da đã khá lớn nên việc trộn với nhựa, đặc biệt là nhựa có độ nhớt cao gặp khó khăn, đồng thời sự phân tán của xơ da trong vật liệu compozit khó đồng đều. Yếu tố này cũng làm giảm các tính chất cơ học của vật liệu compozit nhận được. Do vậy việc nghiên cứu lựa chọn phương pháp gia công phù hợp, xác định hàm lượng xơ da hợp lý trong thành phần vật liệu compozit epoxy xơ da nhằm nâng cao chất lượng vật liệu việc làm cần thiết.

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (- 84) 989890521

Email: huan.bui@hust.edu.vn

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất và xơ da sử dụng

Nhựa epoxy ER Epikote 828, có xuất xứ từ Mỹ, hàm lượng nhóm epoxy 22.63%, độ nhớt 12-14 Pa.s (25^o). Chất đóng rắn diethyltriamin DETA của Trung Quốc. Khối lượng chất đóng rắn cho vào nhựa epoxy là 11,5% và được xác định theo công thức [7]. Dung môi axeton của Trung Quốc. Xơ da mịn có đường kính 0,08 ± 0,3 mm, chiều dài 5 ± 15 mm thu được sau quá trình nghiền xé khô (bằng máy nghiền búa) từ phế liệu da bò cật không nhuộm màu.

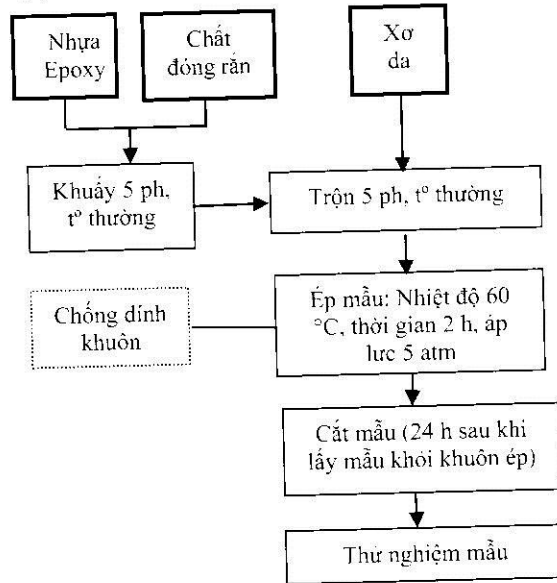
2.2. Các nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của các phương pháp gia công: trộn ép, thấm nhựa trước hay trộn master batch, điền nhựa vào khuôn RTM đến tính chất cơ học như độ bền uốn, độ bền kéo, độ bền va đập của vật liệu composit epoxy/xơ da. Khảo sát với hàm lượng xơ da: 20% khối lượng. Với các phương pháp trộn ép, thấm nhựa trước, sử dụng các thông số ép định hình: Nhiệt độ 60 °C, thời gian 2 h, áp lực 5 atm [7].

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xơ da đến tính chất, sự phân tán xơ da trong vật liệu composit epoxy/xơ da được gia công theo phương pháp trộn masterbatch. Khảo sát với các hàm lượng xơ da: 20, 30, 40 và 50% khối lượng. Sử dụng các thông số ép định hình: 60°C, 2 h và 5 atm [7].

2.3. Phương pháp và trang thiết bị nghiên cứu

Quy trình chế tạo mẫu vật liệu polyme composit



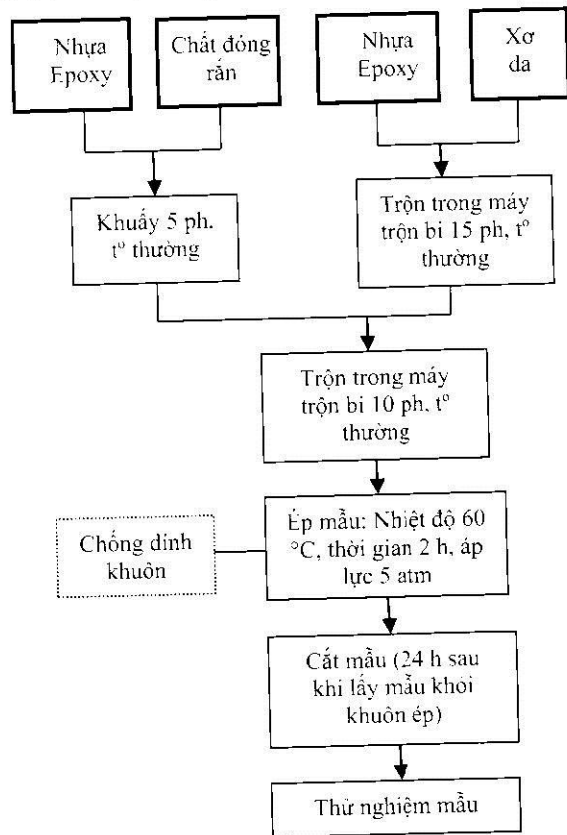
Hình 1. Sơ đồ quy trình chuẩn bị mẫu thí nghiệm theo phương pháp trộn ép

Phương pháp trộn ép (hình 1): Nhựa epoxy được khuấy trộn với chất đóng rắn và trộn với xơ da. Hỗn

hợp sau trộn được đưa vào khuôn ép và nén ép 2 h ở 60 °C với áp lực 5 atm. Mẫu sau khi tháo khỏi khuôn ép được để lưu ở điều kiện phòng 24 h trước khi cắt mẫu để thử nghiệm các tính chất cơ học.

Chất đóng rắn diethyltriamin DETA của Trung Quốc, lượng sử dụng là 11,5% khối lượng nhựa.

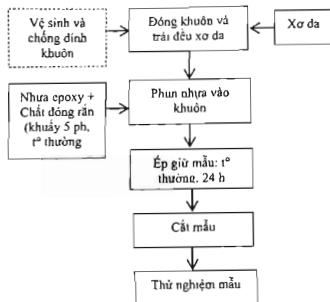
Phương pháp trộn master batch (hình 2): 90% khối lượng nhựa epoxy cần thiết được trộn với nguyên liệu xơ, nhận được hỗn hợp master batch. 10% lượng nhựa epoxy còn lại được khuấy trộn với chất đóng rắn và pha thêm dung môi để giảm độ nhớt. Trộn hỗn hợp nhựa epoxy nhận được với hỗn hợp master batch. Nén ép hỗn hợp nhận được trong khuôn ép theo chế độ tương tự như phương pháp trộn ép.



Hình 2. Sơ đồ quy trình chuẩn bị mẫu thí nghiệm theo phương pháp trộn master batch

Phương pháp RTM (hình 3): Nguyên liệu xơ da được ép hoặc trải thành tấm và xếp lên một mặt khuôn kính, lớp xơ được xếp gọn bên trong gioăng cao su silicon chữ nhật có kích thước bên trong 15 cm x 20 cm. Đóng mặt khuôn còn lại, cố định và kẹp chặt 2 bề mặt khuôn. Bật bơm hút chân không. Lắp hệ thống cấp nhựa, ống dẫn nhựa và ống thoát khí. Trộn nhựa và chất đóng rắn. Đưa hỗn hợp vừa pha vào cốc cấp nhựa, đẩy nắp cốc, kẹp chặt, dùng máy nén khí cung cấp áp suất trong cốc nhựa. Mở van điền nhựa vào khuôn, quá trình diễn ra đến khi nhựa đã điền đầy

lớp xơ da, không còn bọt khí xuất hiện trên bề mặt sản phẩm, đồng van. Tháo bộ thống, để sản phẩm đông rắn ở nhiệt độ thường 2h. Tháo sản phẩm, để 24 h cho ổn định, sau đó cắt mẫu để thử độ bền uốn, độ bền kéo và độ bền va đập.



Hình 3. Sơ đồ quy trình chuẩn bị mẫu thí nghiệm theo phương pháp RTM

Để chuẩn bị mẫu, sử dụng các dụng cụ và thiết bị của Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Tiêu chuẩn và thiết bị thử mẫu: Độ bền kéo đứt của mẫu thử được xác định theo ISO 527-1993, độ bền uốn theo ISO 178: 1993 trên máy INSTRON 5582, độ bền va đập theo ISO 179:1993 trên máy TINIUS OLSEN. Hình thái học của vật liệu được đánh giá thông qua sự phân bố của các pha trong vật liệu theo ảnh chụp bề mặt của vật liệu bằng máy chụp hiển vi điện tử quét JEOLJSM-7600F. Đánh giá độ hút nước của vật liệu bằng phương pháp cân và theo hệ số khuếch tán D.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp gia công đến tính chất cơ học, cấu trúc hình thái của vật liệu composite epoxy/xơ da

3.1.1. Ảnh hưởng của phương pháp gia công đến tính chất cơ học của vật liệu composite epoxy/xơ da

Số liệu trong bảng 1 cho thấy, với phương pháp RTM, mẫu vật liệu cho tính chất tốt nhất với các độ bền uốn, độ bền kéo và độ bền va đập cao vượt trội hơn hẳn so với phương pháp còn lại. Kết quả này là do phương pháp RTM có sử dụng áp suất chân không, loại bỏ bọt khí, các thành phần của pha gia cường xếp chặt chẽ với nhau hơn, giảm khuyết tật trong vật liệu nên tính chất tốt hơn so với hai phương pháp gia công còn lại. Tuy nhiên, nhược điểm lớn

nhất của phương pháp này rất khó là... lượng xơ da đưa chi... mposit. Đây... posit cốt x... g công vật liệu... mposit đòi hỏi sử dụng hàm lượng... cao

Bảng 1. Kết quả xác định các tính chất của vật liệu được gia công bằng phương pháp khác nhau

Tính chất	Phương pháp gia công		
	Trộn ép	Master batch	RTM
Độ bền kéo, MPa	26,98	33,76	39,15
Môđun kéo, MPa	0,73	1,27	1,73
Độ bền uốn, MPa	29,25	41,25	51,85
Môđun uốn, MPa	1,04	1,77	3,03
Độ bền va đập, KJ/m ²	17,65	19,48	21,09

Với phương pháp trộn ép, trong vật liệu vẫn còn tồn tại bọt khí làm giảm tính chất của vật liệu, các xơ da kết lại thành bó gây cản trở cho việc trộn nhựa, nhựa nên không thể trộn đều với xơ. Trong vật liệu vẫn còn tồn tại nhiều khuyết tật, các thành phần xơ da còn kết bó nhiều và không thấm nhựa nên dẫn đến làm giảm tính chất của vật liệu. Điều này là do xơ da ở dạng bông, có tỷ trọng thấp nên chỉ với hàm lượng khối lượng thấp cũng cho thể tích rất lớn. Bên cạnh đó nhựa epoxy có độ nhớt cao, nên khó thấm ướt đều lên bề mặt xơ da.

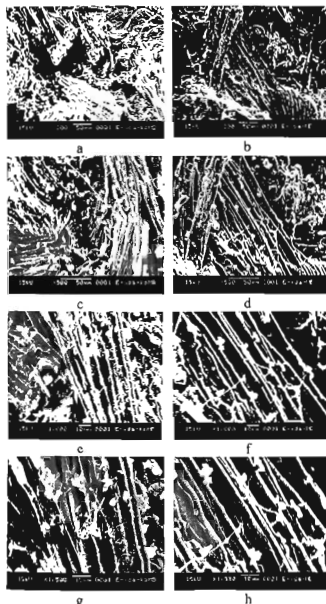
Đối với phương pháp trộn hợp master batch, xơ da và nhựa nên được trộn trước và giữ trong thời gian đủ dài để nhựa epoxy có thể thấm ướt tốt trên bề mặt xơ. Bên cạnh đó việc chuẩn bị master batch bằng thiết bị trộn bi cũng giúp cho xơ da và epoxy có khả năng tiếp xúc tốt hơn do đó tính chất của vật liệu cao hơn so với phương pháp trộn ép thông thường. Ngoài ra, phương pháp này cho phép tăng hàm lượng xơ da trong vật liệu composit.

3.1.2. Ảnh hưởng của phương pháp gia công đến cấu trúc hình thái của vật liệu composite epoxy/xơ da

Để có thể đánh giá một cách trực quan về cấu trúc hình thái và sự phân bố pha trong vật liệu composite epoxy/xơ da được gia công bằng phương pháp trộn ép và phương pháp master batch, tiến hành chụp ảnh SEM bề mặt mẫu thử. Mẫu có hàm lượng xơ da 40% khối lượng được gia công bằng phương pháp trộn ép (300, 500, 1000, 1500 vòng) và phương pháp trộn master batch (4).

Quan sát ảnh chụp SEM hình 4, a, b) với độ phóng đại 300 lần có thể thấy rõ sự khác biệt đối với phương pháp trộn ép, xơ tạp hợp thành từng bó khiến cho nhựa rất khó trộn đều với xơ. Trong khi đó, với phương pháp trộn master batch, các bó xơ da tách rời nhau, ảnh hưởng ít đến tính chất của vật liệu. Hình ảnh này cũng góp phần giải thích lý do mẫu chế tạo bằng phương pháp trộn master batch có tính chất cơ học tốt hơn so với hai phương pháp còn lại.

trộn master batch cho tính chất cao hơn so với phương pháp trộn ép. Tương tự với độ phóng đại 500 lần (hình 4, c, d), các ảnh chụp cho thấy rõ hơn sự kết bó của các xơ trong phương pháp ép trộn và các xơ tách riêng rẽ trong phương pháp trộn master batch. Các ảnh chụp với độ phóng đại 1000, 1500 lần (hình 4, e - h), cho thấy khá rõ: đối với mẫu chế tạo theo phương pháp ép trộn, trong khoảng trống giữa các xơ trong bó xơ không có nhựa, do xơ kết bó, nhựa không thấm vào được trong các khoảng trống giữa chúng, nên tạo nên các khuyết tật làm giảm tính chất của vật liệu. Ngược lại, ở mẫu được trộn master batch, các khuyết tật này giảm đi rất nhiều do trong quá trình trộn, các bó xơ bị xé và phân tách tốt, nhựa thấm đều hơn, tính chất vật liệu tăng lên đáng kể.



Hình 4. Hình ảnh chụp SEM mẫu chế tạo theo các phương pháp ép trộn (a, c, e, g) và phương pháp master batch (b, d, f, h) tương ứng với các độ phóng đại lần lượt là 300, 500, 1000, 1500 lần

Từ các kết quả xác định các chỉ tiêu cơ học của

vật liệu composit epoxy/xơ đa tại mục 3.1.1), kết hợp phân tích ảnh chụp SEM của chúng cho thấy phương pháp trộn hợp master batch rất phù hợp để gia công các loại vật liệu composit có hàm lượng xơ đa trên 20%. Phương pháp này được lựa chọn sử dụng cho nội dung nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xơ đa đến tính chất cơ học của vật liệu composit epoxy/xơ đa gia công theo phương pháp master batch

Bảng 2. Kết quả xác định các tính chất của vật liệu có tỷ phần khối lượng xơ đa khác nhau

Tính chất	Tỷ lệ xơ đa, % khối lượng			
	20	30	40	50
Độ bền kéo, MPa	33,57	31,44	33,73	30,56
Môđun kéo, MPa	1,27	1,17	1,68	1,09
Độ bền uốn, MPa	41,25	54,70	57,40	42,28
Mô đun uốn, MPa	1,77	2,36	2,62	1,97
Độ bền va đập, KJ/m ²	19,48	22,80	24,57	21,79

Kết quả thể hiện trong bảng 2 cho thấy mẫu có hàm lượng xơ đa 40% khối lượng có độ bền uốn và mô đun uốn cao nhất. Trong vật liệu composit, thành phần xơ sợi gia cường là yếu tố chịu uốn chính, vì vậy sự liên kết các xơ này là yếu tố quyết định tới độ bền uốn. Độ bền uốn chỉ đạt được kết quả tốt nhất khi các xơ được liên kết tốt với nhau. Hàm lượng xơ quá thấp dẫn đến nhựa nền chịu tác dụng lực chỉ chuyển được cho một phần, phần còn lại gây ra các vết nứt, phá hủy nhựa nền dẫn đến phá hủy vật liệu. Do vậy ở các hàm lượng xơ là 20, 30% khối lượng, vật liệu có tính chất kém hơn. Hàm lượng xơ quá cao trên 50%, xơ chiếm phần lớn thể tích mẫu do tỷ trọng của xơ đa là rất nhỏ, khả năng thấm ướt của nhựa giảm, xơ không phân bố tốt, giữa các xơ có thể thiếu nhựa liên kết làm giảm độ bền của vật liệu. Ngoài ra, hàm lượng xơ đa lớn còn cản trở cho quá trình đóng rắn của nhựa, do đó làm giảm độ bền của vật liệu.

Tương tự như độ bền uốn, mẫu có hàm lượng xơ đa 40% khối lượng có độ bền kéo và mô đun kéo cao nhất. Tỷ lệ pha trộn 40% khối lượng xơ đa là vừa đủ để nhựa đảm nhận vai trò bao bọc và kết dính giữa các xơ phân tán. Lực kéo tác động lên mẫu sẽ được nhựa nền truyền đến các xơ kết dính với nền Epoxy qua các cầu nối liên kết là nhựa nền, nên khi tăng hàm lượng chất gia cường đến 40%, khả năng chịu lực tác dụng tốt hơn.

Mẫu có hàm lượng xơ đa 40% khối lượng cũng cho giá trị độ bền va đập cao nhất là 24,57 KJ/m². Do tác động va đập là tác động tức thời, tập trung và không có tính chu kỳ nên có ảnh hưởng rất mạnh làm phá vỡ mối liên kết bề mặt giữa xơ và nhựa. Sự thay đổi độ bền va đập thu được trong thực nghiệm này

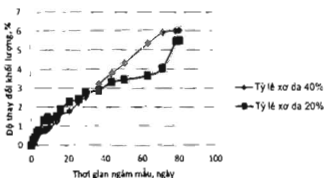
hoàn toàn phù hợp với các kết quả về độ bền kéo và độ bền uốn đã được phân tích ở các phần trên.

Bảng 3. Kết quả so sánh các tính chất của vật liệu composit epoxy/xơ da 40% được gia công bằng các phương pháp trộn ép và master batch

Tính chất	Kết quả theo phương pháp gia công		Chênh lệch, %
	Trộn ép [7]	Master batch	
Độ bền kéo, MPa	15,10	33,3	123,38
Độ bền uốn, MPa	31,04	57,40	84,92
Độ bền va đập, KJ/m ²	16,20	24,57	51,67

Kết quả trong bảng 3 cho thấy phương pháp trộn masterbatch cải thiện đáng kể các tính chất cơ học của vật liệu composit epoxy/xơ da: Độ bền kéo tăng 123,38%, độ bền uốn tăng 84,92% và độ bền va đập tăng 51,67%.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xơ da đến quá trình khuếch tán của nước vào vật liệu composit epoxy/xơ da



Hình 5. Độ hấp thụ nước của vật liệu theo hàm lượng xơ da khác nhau

Từ hình 5 nhận thấy, độ hấp thụ nước của vật liệu tăng dần theo thời gian. Với hàm lượng xơ da 40% độ hấp thụ nước sau 82 ngày là lớn nhất khoảng 6,2% và bắt đầu đạt bão hòa. Có thể nói đây là loại vật liệu có độ hút nước thấp, có thể sử dụng cho vật liệu chịu nước, ví dụ tiêu chí này đối ván lát sàn công nghiệp khi là từ 5 đến 12%.

Bảng 4 cho thấy hệ số khuếch tán của vật liệu tăng khi hàm lượng xơ da tăng, có nghĩa là khả năng chịu nước của vật liệu giảm khi hàm lượng xơ da tăng. Có thể giải thích kết quả này như sau: Hàm lượng xơ da lớn, xơ chiếm phần lớn thể tích của mẫu do tỷ trọng của xơ da là rất nhỏ, vì vậy khi tăng hàm lượng xơ da, khả năng thấm hút nước của vật liệu cũng tăng. Tuy nhiên xơ da là vật liệu hút nước rất tốt, độ hút nước và hệ số khuếch tán thấp, và mức mức tăng không lớn các chỉ số này của vật liệu có hàm lượng xơ da từ 20 đến 40%, cho thấy nhựa epoxy bao bọc và lấp đầy khoảng không giữa các xơ và ngăn cản chúng hút nước.

Bảng 4. Hệ số khuếch tán của v. epoxy/xơ da

Hàm lượng xơ da (% khối lượng)	40
Hệ số khuếch tán D (10 ⁻⁹ cm ² /s)	4.6339

4. Kết luận

Trong phạm vi nghiên cứu này, đối với vật liệu composit epoxy/xơ da, nên sử dụng phương pháp trộn thấm nhựa trước hay trộn master batch. Với phương pháp này, xơ da và nhựa nền được trộn hợp trước và giữ trong thời gian đủ dài để nhựa epoxy có thể thấm ướt tốt trên bề mặt xơ, các xơ phân tách tốt, tiếp xúc tốt hơn với nhựa nền. Phương pháp rất phù hợp khi sử dụng hàm lượng xơ da cao trong vật liệu composit. Sử dụng phương pháp gia công master batch, với hàm lượng xơ da 40% khối lượng, vật liệu composit epoxy/xơ có các tính chất cơ học (độ bền đứt, độ bền uốn và độ bền va đập) tốt nhất và cao hơn nhiều so với phương pháp gia công trộn ép. Sự có mặt của xơ da làm tăng khả năng hấp thụ nước của vật liệu composit epoxy/xơ, tuy nhiên ảnh hưởng của hàm lượng xơ da không lớn do nhựa epoxy bao bọc và lấp đầy khoảng không giữa các xơ và ngăn cản chúng hút nước. Các kết quả thu được trong nghiên cứu này là cơ sở quan trọng để tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về vật liệu composit epoxy/xơ da cho các mục tiêu ứng dụng cụ thể.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Dự án. Khảo sát, đánh giá thực trạng tiêu hao các loại nguyên vật liệu và chất thải rắn trong ngành Da giày Việt Nam, Viện Nghiên cứu Da Giày, năm 2014.
- [2]. Rethinam Senthil, Satbyaraj Weslen Vedakumari, Leather Fibres as Reinforcement for Epoxy Composites: A Novel Perspective, Fibers and Polymers, Vol.16, No.1 (2015) 181-187.
- [3]. B. Ramaraj, Mechanical and Thermal Properties of ABS and Leather Waste Composites, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101 (2006), 3062-3066.
- [4]. J.D. Ambro'sio, A.A. Lucas, H. Otaguro, L. C. Costa. Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Butyral)-Leather Fiber Composites, Polymer Composites (2011).
- [5]. J. Tomaz, S. Madera, C.T. ... and A.M. Lucedo, Extrusion and Mechanical Characterization of PVC-Leather Fiber Composites, Polymer Composites, Vol 19, No 4 (1998) 431-439.
- [6]. G. Andreopoulos and P.A. Tarantili, Waste leather particles as a filler for poly (vinyl chloride) plastisols, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, A37 (11) (2000) 1355-1362.
- [7]. Bùi Văn Huân, Đoàn Anh Vũ, Nguyễn Phạm Duy Linh, Ngô Thị Kim Thoa, Nghiên cứu khả năng sử dụng xơ da thuộc để chế tạo vật liệu composit trên cơ sở nhựa epoxy, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, số 29, (2018).