

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VI SỢI XENLULO TỪ SỢI LUÔNG ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU ÉP

Đến Tòa soạn 17-9-2009

NGUYỄN CHÂU GIANG, TẠ THỊ PHƯƠNG HOÀ, NGUYỄN HUY TÙNG

Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme, Đại học Bách khoa Hà Nội

ABSTRACT

Application of microfibrillated cellulose (MFC) in molding materials are broaden rapidly as it possesses very high strength, stiffness and biodegradable. Generally cellulose microfibrils were obtained from homogenization process of plant cell walls however a homogenizer costs a lot of money. The aim of our study was to develop an effective mean to extract microfibrillated cellulose from bamboo fiber and made it refined to each nano-level at laboratory scale. Long bamboo fibers were firstly applied with chemical treatment by using NaOH solution 1 N and HCl solution 1 N at 80°C. The treated and untreated bamboo fibers were then chemically analyzed for pentosan, lignin and cellulose contents to study the effect of chemical treatment process. After chemical treatment, the microfibrils were still associated within the cell walls however the cell wall structure has become loose because of removal of lignin and hemicelluloses. A mechanical treatment was applied to defibrillate them. A stone milling which often was used in traditional cake and noodle production was done for this purpose. This stone milling has successfully provided shear force that created the liberation of microfibrils from the cell walls. SEM micrographs of mechanical treated fiber showed improvement of degree of defibrillation with increasing in number of circles of stone milling and size of fiber has started to reduce submicron level. A novel polymer composite from received MFC was also fabricated.

Key words: *Microfibrillated cellulose (MFC), cellulose microfibrils, bamboo fiber, stone milling, chemical treatment.*

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Việc sử dụng sợi thực vật có nguồn gốc từ các nguồn nguyên liệu có thể tái sinh được trong một thời gian tương đối ngắn như gỗ, tre, nứa... làm vật liệu gia cường cho polyme composit đã và đang trở nên ngày một phổ biến và thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học bởi chúng có khả năng phân huỷ sinh học sau khi hết thời gian sử dụng và vô hại đối với môi trường sinh thái của chúng ta. Mặt khác, chúng có các tính chất cơ học tương đối cao và rẻ tiền hơn so với các loại sợi tổng hợp thông thường.

Vào đầu những năm 1980 Tubark và các

cộng sự đưa ra một hình thái cấu trúc mới của xenlulo là vi sợi xenlulo (microfibrillated cellulose - MFC). Bên trong các lớp thành tế bào của sợi thực vật các vi sợi tập hợp lại thành từng bó trong nền lignin. Tùy thuộc vào mức độ bề gãy của quá trình xử lý mà vi sợi thu được sẽ có kích thước từ vài µm tới vài nm. Vi sợi là một tập hợp các mạch phân tử xenlulo sắp xếp song song với trục của vi sợi, cấu trúc này tạo cho vi sợi có tính chất cơ học đạt gần tới giới hạn lý thuyết của các tinh thể xenlulo hoàn thiện, mô đun đàn hồi ước tính lên tới 150 GPa và độ bền khoảng 10 GPa [1]. Như vậy, về lý thuyết vật liệu nanocomposit trên cơ sở vi sợi xenlulo sẽ có

tính chất cao hơn rất nhiều so với sợi thực vật thông thường. Việc đưa vi sợi xenlulo vào một số loại vật liệu ép sẽ tăng cường độ bền, độ cứng và độ bền nhiệt của vật liệu dẫn tới việc chúng được ứng dụng ngày một rộng rãi hơn trong đời sống như làm chất tăng độ bền cho công nghệ sản xuất giấy, làm chất tăng độ mịn trong công nghiệp thực phẩm, mỹ phẩm.... Trong lĩnh vực được phẩm vi sợi xenlulo được sử dụng làm chất mang thuốc nhờ có bề mặt riêng lớn và có nhiều nhóm chức hoạt động. Mặc dầu có nhiều công trình nghiên cứu về quá trình tách vi sợi xenlulo từ các nguồn sợi thực vật khác nhau nhưng việc ứng dụng chúng làm chất gia cường cho polymer compozit và các vật liệu chịu lực còn khá khiêm tốn do vấp phải một số khó khăn như việc phân tán vi sợi xenlulo trong nhựa nền, đặc biệt là các nhựa nền kỵ nước.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vi sợi xenlulo từ sợi luồng kỹ thuật bằng phương pháp hoá học kết hợp cơ học và khảo sát ảnh hưởng của quá trình xử lý hoá học tới thành phần hoá học của sợi cũng như ảnh hưởng của quá trình nghiền cơ học tới khả năng tách vi sợi. Thử nghiệm chế tạo vật liệu ép không có nhựa nền trên cơ sở vi sợi chế tạo được.

II - PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

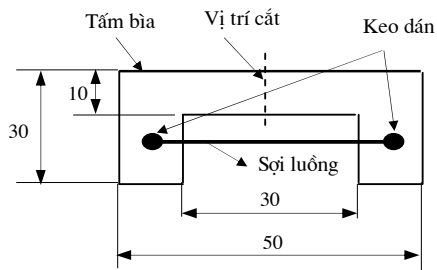
1. Nguyên liệu

Luồng Hoà Bình 3 năm tuổi được sử dụng để chế tạo vi sợi xenlulo. Cây luồng được loại bỏ mấu và chẻ thành 4 - 6 thanh nhỏ.

Vi sợi xenlulo của Nhật Bản, cung cấp bởi Đại học Doshisha, Kyoto được dùng để so sánh.

2. Phương pháp xác định độ bền kéo của sợi

Mẫu đo độ bền kéo của sợi được chuẩn bị như hình 1.

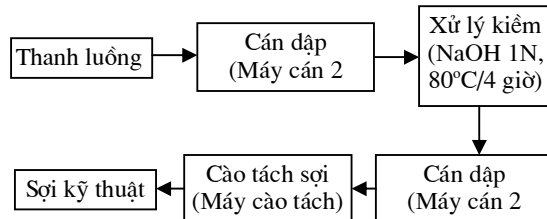


Hình 1: Mẫu đo độ bền của sợi

Độ bền kéo của sợi được xác định trên máy Lloyd Instrument 500 kN.

3. Phương pháp chế tạo vi sợi

Giai đoạn 1: Tách sợi kỹ thuật từ cây luồng



Giai đoạn 2: Tách vi sợi xenlulo từ sợi kỹ thuật.

Sợi kỹ thuật được tiếp tục xử lý kiềm với dung dịch NaOH 1N ở 80°C trong 4 giờ sau đó rửa sạch bằng nước tới khi đạt pH = 7. Sau xử lý kiềm sợi được đưa vào máy cắt (Restch) có mắt sàng cỡ 25 μm trước khi đưa vào máy nghiền đá. Quá trình nghiền được lặp đi lặp lại nhiều chu kỳ để thu được vi sợi, ký hiệu là MFC-K40.

Một phần sợi sau khi xử lý kiềm ở trên được tiếp tục xử lý với dung dịch HCl 1 N trong 2 giờ ở 80°C. Sau khi xử lý axit sợi được tiếp tục xử lý cơ học giống như trên với máy cắt và máy nghiền để thu vi sợi, ký hiệu là MFC-A40.

Máy nghiền đá sử dụng ở đây là loại thường dùng để xay bột làm bún, bánh cuốn ... được sản xuất tại làng nghề tỉnh Hà Tây.

4. Phương pháp xác định thành phần hóa học của sợi luồng trước và sau xử lý hoá học

Hàm lượng các chất tan trong axeton và hàm lượng tro của bột luồng nguyên liệu được xác định theo tiêu chuẩn TAPPI tương ứng là T 280 pm-99 và T 211 om-93. Hàm lượng lignin, và pentozan trong bột luồng trước và sau khi xử lý hoá học được xác định theo tiêu chuẩn TAPPI tương ứng là T 222 om-98, T223 cm-84. Hàm lượng xenlulo được xác định theo phương pháp Kiursher- Hofft.

5. Hình thái cấu trúc sợi

Sự thay đổi hình thái cấu trúc, kích thước sợi trong quá trình nghiền được xác định bằng cách chụp ảnh SEM các mẫu sợi sau một số chu kỳ nghiền nhất định trên máy JEOL 6360-LV (Nhật Bản) với điện thế tăng tốc 15 kV.

6. Phương pháp chế tạo vật liệu ép

Vật liệu ép được chế tạo từ vi sợi xenlulo không có nhựa nền. Vi sợi chế tạo được ở dạng dung dịch 8 - 9% được lọc chân không, rút hết nước, sau đó lấy ra khỏi phễu lọc và sấy ở nhiệt độ 60 - 80°C tới khi khô. Mẫu được cắt vừa với kích thước của khuôn và ép nóng trên máy ép thuỷ lực với áp lực 200 kG/cm² ở nhiệt độ 160°C trong thời gian 7 phút.

7. Phương pháp xác định độ bền cơ học của vật liệu ép

Độ bền uốn được xác định trên máy Lloyd Instrument 500 kN với khoảng cách giữa 2 gối đỡ là 30 mm. Mẫu đo có kích thước 50 × 5 × 2 mm.

Độ bền kéo được xác định trên máy Lloyd Instrument 500 kN với tốc độ kéo 1mm/phút. Mẫu đo có kích thước 50 × 5 × 2 mm được dán thêm các miếng thép mỏng ở 2 đầu để tạo dạng cổ eo.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của quá trình xử lý hoá học tới thành phần và tính chất sợi luông

Vi sợi xenlulo được hình thành trong thành tế bào sợi thực vật ở kích thước cỡ vài chục nm trong quá trình sinh trưởng của cây. Chúng liên kết với nhau rất chắc chắn bởi nên lignin, pectin và hemixenlulo, bởi vậy để có thể tách vi sợi cần có sự hoà tan và thuỷ phân các chất liên kết này. Đã tiến hành xử lý hoá học sợi luông kỹ thuật bằng dung dịch NaOH 1N ở 80°C trong 4 giờ và xử lý kiềm kết hợp xử lý bằng axit HCl 1N trong 2 giờ ở 80°C. Kết quả phân tích thành phần hoá học của sợi luông kỹ thuật trước và sau khi xử lý hoá học được trình bày ở bảng 1.

Kết quả trên bảng 1 cho thấy quá trình xử lý kiềm đã loại bỏ được một phần lignin trong sợi, hàm lượng lignin giảm từ 29,2% xuống 21,7% sau hai lần xử lý kiềm, nhưng không làm thay đổi hàm lượng pentozan. Điều này chứng tỏ xử lý kiềm không có tác dụng loại bỏ pentozan mà chỉ có quá trình xử lý axit mới làm được điều này. Sau khi xử lý với axit HCl 1 N hàm lượng pentozan trong sợi đã giảm từ 17% xuống 13%. Tương ứng với sự hoà tan của lignin và pentozan

trong quá trình xử lý, hàm lượng xenlulo trong sợi luông tăng từ 52% lên 62,6% sau khi xử lý kiềm và 68,2% sau khi xử lý kiềm kết hợp axit. Mặc dầu vậy có thể thấy rằng quá trình xử lý hoá học này chưa đạt hiệu quả tối đa vì hàm lượng lignin vẫn còn khá lớn.

Bảng 1: Thành phần hóa học của sợi luông trước và sau khi xử lý hoá học

Hàm lượng, %	Cây luông	Sợi kỹ thuật	Sợi kt xử lý kiềm	Sợi kt xử lý kiềm/ axit
Xenlulo	52,2	57,7	62,6	68,2
Lignin	29,2	24,1	21,7	20,0
Pentozan	17	17	17	13
Tro	1,2	1,2	1,2	0,9
Chất trích ly trong axeton	1,7	-	-	-

Trong quá trình xử lý hoá học, đặc biệt là xử lý kiềm, xenlulo có thể bị phân huỷ một phần dẫn tới việc suy giảm độ bền của sợi, do vậy quá trình xử lý kiềm cần được kiểm soát chặt chẽ. Đã tiến hành xác định độ bền kéo của sợi kỹ thuật sau khi xử lý hoá học, kết quả trình bày ở bảng 2.

Quá trình xử lý kiềm đã làm giảm độ bền kéo của sợi, từ 481,2 MPa xuống còn 450,8 MPa. Thêm vào đó đường kính sợi cũng giảm. Tuy nhiên các mức độ thay đổi này không nhiều.

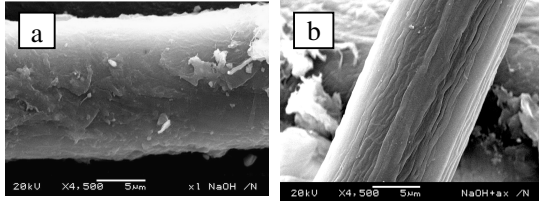
Bảng 2: Ảnh hưởng của xử lý kiềm tới độ bền kéo của sợi luông

Loại sợi	Đường kính sợi, μm	Độ bền kéo, MPa	Modun đàn hồi kéo, GPa
Sợi kỹ thuật	137,7	481,2	33,7
Sợi kỹ thuật xử lý kiềm	134,8	450,8	32,5

2. Sự thay đổi hình thái cấu trúc sợi trong quá trình chế tạo vi sợi

Đã tiến hành chụp ảnh SEM các mẫu sợi để

tìm hiểu sự thay đổi cấu trúc sợi trong quá trình xử lý cơ học.



Hình 2: Ảnh SEM sợi kỹ thuật sau khi xử lý kiềm (a) và xử lý kiềm/axit (b)

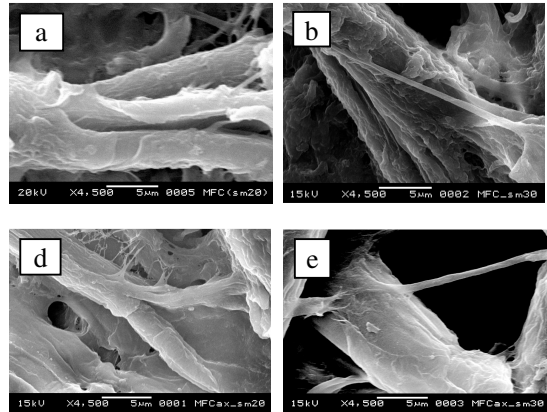
Từ hình 2 thấy rằng, sau quá trình xử lý hóa học cả hai loại sợi đều có đường kính khoảng từ 10 - 15 μm . Đối với sợi có xử lý axit bề mặt sợi xuất hiện nhiều rãnh, không nhẵn như đối với sợi chỉ xử lý kiềm, chúng tỏ sự hòa tan các chất nền (lignin, pentozan) liên kết các vi sợi bên trong nhiều hơn.

Sau quá trình xử lý hóa học, các vi sợi vẫn còn tập hợp thành từng bó bên trong các lớp thành tế bào, tuy nhiên cấu trúc này đã trở nên lỏng lẻo hơn do sự tách ra của các thành phần lignin và hemixenlulo. Do vậy cần áp dụng thêm một quá trình xử lý cơ học nữa với lực cắt xé cao mới có thể tách được các vi sợi. Đề tài đã thử nghiệm sử dụng máy nghiền đá để thực hiện quá trình xử lý này trong điều kiện chưa có thiết bị đồng nhất hoá (homoginizer) đắt tiền như của nước ngoài. Máy nghiền đá này là một thiết bị tương đối đơn giản và rẻ tiền thường được dùng để xay các loại bột bánh truyền thống gồm có hai khối đá mài đặt áp sát vào nhau và quay ngược chiều nhau. Khi quay với tốc độ cao chúng sẽ tạo ra một lực ma sát, lực xé tương đối lớn làm các vi sợi trượt lên nhau và dần dần tách ra khỏi bó sợi. Quá trình nghiền được lặp lại tới 40 lần nhằm đảm bảo sự tách vi sợi ở mức độ cao. Sau mỗi 10 lần nghiền, mẫu sợi được đem đi chụp SEM để đánh giá hiệu quả tách sợi của quá trình xử lý cơ học.

Ảnh SEM của sợi xử lý kiềm sau 20, 30 lần nghiền tương ứng là K20, K30 và của sợi xử lý kiềm kết hợp axit sau 20, 30 lần nghiền tương ứng là A20, A30 được trình bày ở hình 3.

Các ảnh SEM cho thấy mức độ tách sợi tăng dần theo số lần nghiền. Sau 20 lần nghiền, từ

một sợi to đường kính khoảng 10 μm đã bị xé tước thành 2 hay 3 sợi nhỏ hơn với đường kính khoảng từ 2 - 5 μm (hình 3a, 3c). Tiếp tục nghiền tới 30 lần thì bắt đầu xuất hiện các vi sợi có kích thước cỡ 1 μm và nhỏ hơn 1 μm (hình 3b và 3d).



Hình 3: Ảnh SEM ($\times 4.500$) của sợi luồng sau khi xử lý hoá học kết hợp cơ học. a): K20, b): K30, c): A20 và d): A30

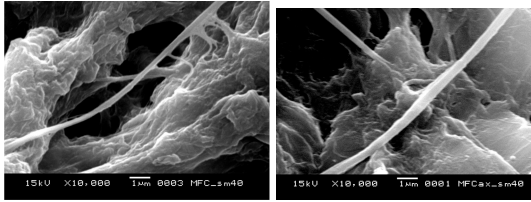
Ảnh SEM trên hình 4 cho thấy, sau 40 lần nghiền các vi sợi được tách ra nhiều hơn từ cả hai loại sợi xử lý kiềm và kiềm kết hợp axit, khá nhiều sợi có kích thước nhỏ hơn 1 μm (hình 4a và 4b).

Từ hình 3 và 4 cũng nhận thấy rằng mức độ tách vi sợi sau khi nghiền của sợi đã qua xử lý kiềm/axit và sợi chỉ xử lý kiềm là tương đương nhau.

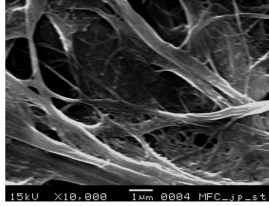
So sánh ảnh trên hình 4a và 4b với hình 4c thấy rằng, vi sợi chế tạo được có nhiều sợi có đường kính tương đương với vi sợi của Nhật Bản, tuy nhiên vi sợi của Nhật có mức độ đồng đều về kích thước lớn hơn khá nhiều.

3. Tính chất cơ học của vật liệu ép từ vi sợi xenlulo

Đã tiến hành chế tạo vật liệu ép từ các loại vi sợi chế tạo được (K40 và A40), và vật liệu ép từ vi sợi của Nhật Bản (N) để so sánh. Kết quả xác định độ bền kéo và uốn của vật liệu được trình bày trên hình 5 và 6.

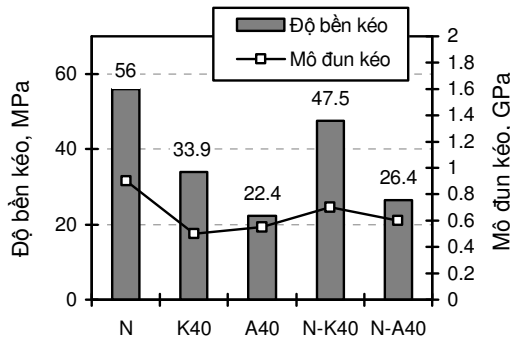


(a) Sợi xử lý kiềm(K40) (b) Sợi xử lý kiềm/axit(A40)

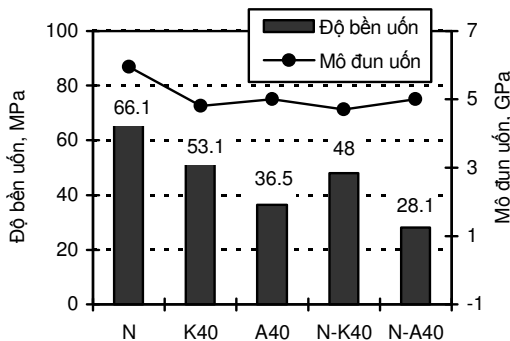


(c) vi sợi của Nhật Bản(N)

Hình 4: Ảnh SEM ($\times 10000$) của sợi luồng sau 40 chu kỳ nghiền



Hình 5: Đồ thị độ bền kéo và modul kéo của các loại vật liệu ép



Hình 6: Đồ thị độ bền uốn và modul uốn của các loại vật liệu ép

Hình 5 và 6 cho thấy, đối với vật liệu ép K40 có độ bền kéo cao hơn so với vật liệu ép loại A40, tuy vậy vẫn thấp hơn so với vật liệu ép từ vi sợi của Nhật Bản. Độ bền kéo và bền uốn của vật liệu ép K40 bằng 61% và 81% so với độ bền kéo và bền uốn của vật liệu ép từ vi sợi Nhật Bản. Vật liệu ép từ vi sợi loại A40 có độ bền kéo bằng 44% và độ bền uốn bằng 55% so với vật liệu ép loại N.

Đã tiến hành chế tạo vật liệu từ hỗn hợp vi sợi chế tạo được với vi sợi Nhật Bản theo tỷ lệ 90:10 phần khối lượng. Vật liệu ép loại N-K40 có độ bền kéo tăng 40%, nhưng độ bền uốn lại giảm 10% so với vật liệu ép loại K40. Tương tự, vật liệu ép loại N-A40 có độ bền kéo tăng 8%, còn độ bền uốn giảm 30% so với vật liệu ép loại A40.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc xử lý hóa học sợi luồng đến thành phần của sợi.

- Xử lý kiềm giúp tiếp tục nâng cao hàm lượng xenlulo và làm giảm hàm lượng lignin, nhưng không giảm hàm lượng pentozan và hàm lượng tro.

- Xử lý kiềm kết hợp với axit clohydric giúp nâng hàm lượng xenlulo lên 68,2%, đồng thời giảm được hàm lượng pentozan cũng như hàm lượng tro của sợi.

2. Đã khảo sát quá trình nghiền sợi đã xử lý hóa học bằng máy nghiền đá. Các nghiên cứu SEM về hình thái học cho thấy có sự tách sợi dần dần trong quá trình nghiền. Sau 40 lần nghiền, đã tách được khá nhiều sợi với đường kính dưới 1 μm . Tuy nhiên, độ đồng đều của sợi chưa cao.

3. Đã chế tạo được vật liệu ép từ các sản phẩm vi sợi chế tạo được. Vật liệu ép từ sản phẩm K₄₀ có tính chất cơ học tương đối tốt với độ bền kéo và bền uốn tương ứng bằng 61% và 81% so với vật liệu ép từ vi sợi của Nhật Bản.

4. Cần tiếp tục nghiên cứu biện pháp để giảm tiếp hàm lượng petoza cũng như nâng cao độ đồng đều của vi sợi chế tạo được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. N. Nakagaito, H. Yano, Appl. Phys A (2003), DOI: 10.1007/s00339-003-2225-2.
2. Tanja Zimmermann, Evelyn Pohler and Thomas Geiger, Advanced Engineering Materials, 6(9), 754 - 761 (2004).
3. Mohamed El-Sakhawy, Mohammad L. Hassan, Carbohydrate Polymers, 67, 1-10 (2007).
4. Mohamed E. Malainine, Mostafa Mahrouz, Alain Dufresne, Composites Science and Technology, Vol. 65, 1520 - 1526 (2005).
5. E. Dinand, H. Chanzy, M. R. Vignon, Food Hydrocolloids, Vol. 13, 275 - 283 (1999).

Liên hệ: **Tạ Thị Phương Hòa**

Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Polyme
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội