

## NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG XƠ DA THUỘC PHẾ LIỆU ĐỂ CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE NỀN NHỰA POLYESTER KHÔNG NO

NGUYỄN THỊ MỸ LINH<sup>1</sup>, PHẠM THỊ HỒNG PHƯƠNG<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Khoa Công nghệ may & Thời trang, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh,*

<sup>2</sup> *Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh,*

*nguyenthimylinh\_tt@juh.edu.vn*

**Tóm tắt.** Nghiên cứu này trình bày các kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch polyester không no (UPE), hàm lượng chất đóng rắn methyl ethyl ketone peroxide (MEKP), hàm lượng xơ da, tỷ lệ khối lượng phối trộn xơ da với sợi thủy tinh và mùn cưa trong cốt gia cường đến thời gian đóng rắn, độ bền cơ học, sự phân bố các pha và màu sắc của vật liệu composite thu được. Xơ da sử dụng trong nghiên cứu là các loại xơ được nghiền từ phế liệu da thuộc phát sinh trong quá trình sản xuất giấy dệp. Trong khoảng khảo sát về nồng độ dung dịch UPE (40 – 60%), chất đóng rắn MEKP (1 – 2%), hàm lượng xơ da (7 – 11%), tỷ lệ khối lượng phối trộn xơ da/sợi thủy tinh (50/50), xơ da/mùn cưa (50/50) và xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa (40/30/30) trong cốt gia cường, điều kiện thích hợp để chế tạo vật liệu composite là UPE 60%, MEKP 1% và xơ da 7%. Điều kiện này đảm bảo thu được vật liệu có tính chất cơ học (độ bền kéo, độ bền va đập và độ bền nén) tương đối tốt. Mẫu có tỷ lệ khối lượng phối trộn xơ da/sợi thủy tinh (50/50) có độ bền cơ học và phân bố pha tốt nhất. Kết quả từ nghiên cứu này bước đầu cho thấy khả năng sử dụng xơ da thuộc phế liệu để chế tạo các loại vật liệu mới có khả năng ứng dụng trong dân dụng và công nghiệp.

**Từ khóa.** Composite xơ da, xơ da thuộc, sợi thủy tinh, mùn cưa, polyester không no.

## STUDY ON RECYCLING OF CHROME-TANNED LEATHER FIBERS TO FABRICATE UNSATURATED POLYESTER COMPOSITE

**Abstract.** This work presents influence of unsaturated polyester (UPE) concentration, hardener catalyst methyl ethyl ketone peroxide (MEKP), leather fiber contain, blending ratio mass of leather fiber/glass fiber/sawdust filler on the completely curing time, some mechanical properties, phase distribution and color of obtained composite materials. Leather fibres used in this research were grinded from tanned leather waste of shoe making company. According to the results of research with UPE concentration (40 – 60%), MEKP (1 – 2%), leather fiber ratio (7 – 11%), blending ratio mass of leather fiber/glass fiber (50/50), leather fiber/sawdust (50/50) and leather fiber/glass fiber/sawdust filler (40/30/30), the optimal technical parameters for composite fabrication were UPE 60%, MEKP 1% and leather fiber ratio 7%. Some mechanical properties of the obtained composite like tensile strength, tensile modulus, Izod impact strength and compressive strength were enhanced significantly at these conditions. The mechanical properties of the composites with reinforcing filler of leather fiber/glass fiber (50/50) were found to be best. The successful fabrication of composites using waste leather fibers as reinforcement and unsaturated polyester as matrix could make these materials very promising for industrial and civil engineering applications.

**Keywords.** Composite leather, chrome-tanned leather fiber, glass fiber, sawdust, unsaturated polyester.

### 1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Việt Nam là một trong những nước sản xuất và xuất khẩu các sản phẩm giấy, dệp, túi, cặp hàng đầu trên thế giới. Do vậy, lượng nhập khẩu và tiêu thụ da thuộc là rất lớn và luôn có sự tăng trưởng theo hàng năm. Kết quả khảo sát của Viện Nghiên cứu Da giấy về tiêu hao các loại nguyên vật liệu và chất thải rắn trong ngành da giấy Việt Nam cho thấy hàng năm các doanh nghiệp da giấy nước ta thải ra trên 150 nghìn tấn chất thải rắn, trong đó khoảng 60% là da thuộc phế liệu [1]. Theo dự báo đến năm 2025, với tốc độ phát triển như hiện nay thì lượng chất thải rắn của ngành da giấy sẽ đạt khoảng 300 nghìn tấn. Với cách

xử lý chôn lấp hoặc đốt bỏ hiện đang được áp dụng cho chất thải rắn của ngành da giày không chỉ gây ô nhiễm môi trường mà còn lãng phí nguồn xơ collagen tự nhiên trong da. Do đó, tái sử dụng phế liệu da thuộc để chế tạo ra các vật liệu và sản phẩm mới nhằm tạo ra giá trị gia tăng và xử lý các phế thải là hướng nghiên cứu đang được các doanh nghiệp và nhà nghiên cứu quan tâm.

Trên thế giới, các phế thải rắn dạng xơ sợi thường được sử dụng làm thành phần phân tán cho vật liệu composite [2-6]. Đối với da thuộc phế liệu, các nghiên cứu thường dùng để chế tạo vật liệu composite với các nền polymer khác nhau như nhựa nhiệt dẻo (polyvinyl butyral, polyvinyl clorua, polymethyl methacrylat...), nhựa nhiệt rắn (epoxy, nhựa gốc phenol), cao su tổng hợp (butadien, styren butadien, cao su nitril) [2-6]. Tại Việt Nam, các nghiên cứu trong lĩnh vực da giày chủ yếu tập trung vào công nghệ thuộc da, công nghệ chế tạo giày chức năng,... [1, 8]. Vấn đề nghiên cứu chế tạo các vật liệu mới từ da thuộc phế liệu đã bắt đầu được triển khai nghiên cứu [9].

Nhựa polyester không no (UPE) là một loại nhựa nhiệt rắn tồn tại ở trạng thái lỏng nhớt, khi có mặt của chất đóng rắn sẽ chuyển sang trạng thái rắn. Nhựa UPE được sử dụng phổ biến để sản xuất các vật liệu composite với cốt gia cường khác nhau [5]. Do xơ da có tỷ trọng thấp, chỉ với hàm lượng xơ nhỏ thì thể tích nguyên liệu xơ da đã khá lớn nên việc phối trộn với nhựa có độ nhớt cao sẽ khó đồng đều. Sự phân tán của xơ da trong vật liệu composite không đồng đều sẽ làm giảm các tính chất cơ học của vật liệu composite thu được. Hơn nữa, khả năng tương hợp giữa một số polymer kỵ nước với xơ da kém nên cần lựa chọn phương pháp gia công phù hợp, hàm lượng xơ da hợp lý, hoặc biến tính xơ da, hay bổ sung thêm các vật liệu gia cường khác vào hệ composite. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn xơ da/UPE, xơ da/sợi thủy tinh/UPE, xơ da/mùn cưa/UPE, xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa/UPE đến một số tính chất cơ học của vật liệu composite tạo thành sẽ được khảo sát. Kết quả nghiên cứu này là tiền đề cơ bản cho việc tái sử dụng xơ da để chế tạo vật liệu composite nền nhựa polyester không no cho ứng dụng làm ván lát sàn.

## 2 THỰC NGHIỆM

### 2.1 Vật liệu và hóa chất

Nhựa UPE R2803 có xuất xứ từ Đài Loan, hàm lượng nhóm styrene 30 - 35%, đã chứa 0,5% chất xúc tiến Octoat coban.

Chất đóng rắn methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) sản xuất tại Trung Quốc, là chất khơi mào phản ứng đóng rắn nhựa UPE.

Xơ da mịn có đường kính trung bình 0.1 mm, chiều dài trung bình 10 mm thu được sau quá trình nghiền xé khô bằng máy nghiền búa, từ phế liệu da bò cật không nhuộm màu.

Sợi thủy tinh E-Glass có đường kính sợi 0.02 mm, chiều dài trung bình 15 mm được sản xuất tại Trung Quốc. Mùn cưa được cung cấp từ các xưởng chế biến gỗ tại Củ Chi thành phố Hồ Chí Minh.

Dung môi xylene sản xuất tại Trung Quốc, được dùng để pha loãng nhựa UPE.

### 2.2 Nội dung nghiên cứu

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ UPE trong dung dịch ban đầu (60%, 55%, 50% và 40%) và hàm lượng chất đóng rắn MEKP (1% và 2%) với hàm lượng xơ da 7% đến thời gian đóng rắn của composite.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ UPE trong dung dịch ban đầu (60%, 55% và 50%), hàm lượng xơ da (7%, 9% và 11%), tỷ lệ phối trộn xơ da với sợi thủy tinh và mùn cưa trong cốt gia cường tới độ bền cơ học của vật liệu composite và sự phân tán cốt gia cường trong vật liệu composite.

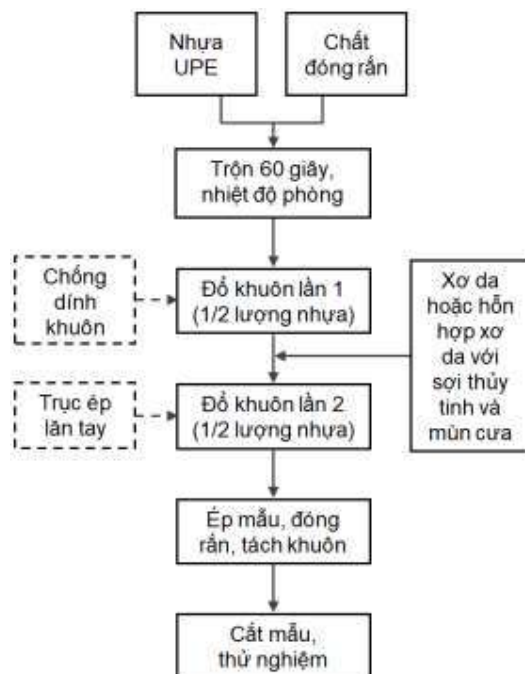
Nghiên cứu sự biến đổi màu sắc vật liệu composite thu được theo tỷ lệ phối trộn cốt gia cường với UPE và thành phần cốt gia cường.

### 2.3 Quy trình thực nghiệm

Các mẫu thí nghiệm được chuẩn bị theo quy trình trong hình 1. Trước tiên, UPE được pha loãng bằng dung môi xylene để thu được các dung dịch có nồng độ khối lượng 40 - 60% và khuấy trộn với chất khơi mào phản ứng đóng rắn nhựa MEKP với hàm lượng 1-2%, trong 60 giây. Khuôn ép (12-12 cm<sup>2</sup>) được tiến hành vệ sinh sạch bằng các chất làm sạch khuôn chuyên dụng, được phủ một lớp dầu silicon trợ gia công để tránh bám dính khuôn.

Tiếp theo, 1/2 khối lượng hỗn hợp nhựa UPE đã chứa chất đóng rắn được điền đều vào khuôn. Sau 15 phút, cốt gia cường với hàm lượng 7 - 11% so với tổng lượng dung dịch nhựa UPE ban đầu được rải đều trong khuôn và ép sơ bộ bằng trục lăn cho tới khi đạt độ đồng đều bề mặt. Cốt gia cường được khảo sát bao gồm 100% xơ da, xơ da/sợi thủy tinh (50/50), xơ da/mùn cưa (50/50) và xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa (40/30/30).

Sau đó, 1/2 khối lượng hỗn hợp nhựa UPE đã chứa chất đóng rắn còn lại được thêm tiếp vào khuôn và tiến hành quá trình nén ép ở nhiệt độ phòng, trong khoảng thời gian là 24 giờ, với áp lực ép duy trì là 5 MPa. Sau khi tách khuôn, vật liệu composite dạng tấm sẽ được cắt theo kích thước tiêu chuẩn để đo các tính chất cơ học.



Hình 1. Quy trình công nghệ chế tạo mẫu composite

## 2.4 Các phương pháp phân tích

- *Phân tích sự phân bố các pha trong vật liệu composite:*

Sử dụng phương pháp phân tích ảnh hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope EVO18 - CARL ZEISS tại trung tâm công nghệ sinh học TP HCM, để quan sát sự phân bố các pha trong vật liệu composite chế tạo [2-7, 9].

- *Phân tích sự biến đổi màu sắc:*

Màu sắc của các mẫu composite được xác định bằng phương pháp đo màu quang phổ theo tiêu chuẩn TCVN 9882:2013, trên thiết bị Ci4200 Spectrophotometer của hãng X-rite, tại phòng thí nghiệm Hóa dệt, trường ĐHBK Hà Nội. Kết quả đo màu được thể hiện theo hệ không gian màu CIE  $L^*a^*b$  với các thông số màu  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  và  $h^\circ$ . Sự khác biệt màu sắc ( $\otimes E$ ) giữa các mẫu được tính theo công thức:  $\otimes E = [(\otimes L^*)^2 + (\otimes a^*)^2 + (\otimes b^*)^2]^{0.5}$  [8].

- *Phân tích tính chất cơ học:*

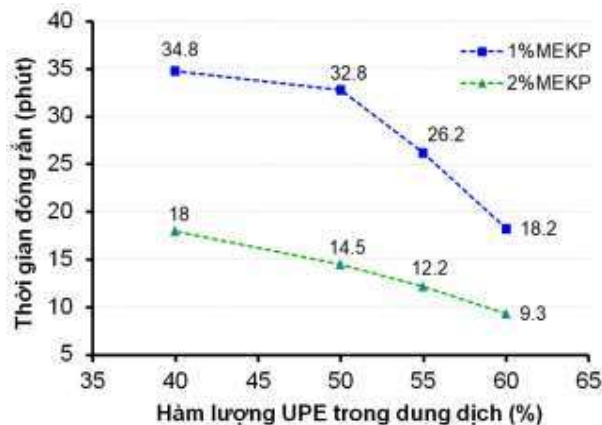
Độ bền kéo đứt (ASTM D638), độ bền va đập (ASTM D256-10) và độ bền nén (ASTM D1621-16) được thực hiện trên thiết bị AG-X plus Shimadzu và Tinius Olsen IT504 Impact Tester, tại trung tâm hỗ trợ và phát triển doanh nghiệp TP HCM. Tất cả các mẫu thử nghiệm đều được thực hiện lặp lại 5 lần và lấy giá trị trung bình [2-7, 9].

### 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

#### 3.1 Ảnh hưởng của hàm lượng UPE và chất đóng rắn MEKP đến thời gian đóng rắn composite xơ da/UPE

Thời gian đóng rắn composite là một thông số quan trọng của quá trình gia công vật liệu. Do đó, nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của nồng độ UPE trong dung dịch ban đầu, hàm lượng chất đóng rắn MEKP với lượng xơ da cố định đến thời gian đóng rắn của composite.

Kết quả trên hình 2 cho thấy với cùng lượng xơ da sử dụng làm cốt gia cường cho vật liệu composite (7% so với lượng dung dịch UPE ban đầu), hàm lượng UPE và MEKP trong dung dịch nhựa ban đầu tỉ lệ nghịch với thời gian đóng rắn composite. Thời gian đóng rắn tăng gấp đôi khi nồng độ chất khơi mào đóng rắn MEKP giảm đi một nửa trong khi giữ nguyên các thông số công nghệ khác trong hệ. Thời gian đóng rắn giảm khi tăng nồng độ chất khơi mào đóng rắn là phù hợp với lý thuyết do tốc độ khâu mạch polymer tăng [5, 9]. Thêm nữa, khi nồng độ UPE trong dung dịch nhựa tăng từ 40% lên 60% thì thời gian đóng rắn giảm từ 34.8 phút xuống 18.2 phút (với 1% MEKP) và giảm từ 18.0 phút xuống 9.3 phút (với 2% MEKP). Do xơ da là vật liệu tự nhiên ưa nước, nhựa UPE kỵ nước nên khả năng thấm nhựa trên bề mặt xơ da và khả năng phân tán xơ da vào dung dịch UPE phụ thuộc nhiều vào tỉ lệ thể tích giữa xơ da và nhựa UPE. Vì vậy, dù hàm lượng xơ da được cố định 7% so với tổng lượng dung dịch UPE sử dụng thì khi tăng nồng độ UPE trong dung dịch sẽ làm giảm tỉ lệ xơ da/UPE, làm giảm sự cản trở quá trình khâu mạch polymer và tăng khả năng khuếch tán MEKP trong hệ. Hệ quả là quá trình khơi mào đóng rắn nhựa UPE dễ dàng hơn, giảm thời gian đóng rắn nhựa.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng UPE và chất đóng rắn MEKP đến thời gian đóng rắn của composite với lượng xơ da sử dụng là 7% khối lượng dung dịch UPE ban đầu.

Cũng cần lưu ý rằng chất đóng rắn nhựa thường là các hóa chất độc hại nên cần hạn chế sử dụng. Chỉ một lượng nhỏ tồn dư của chất đóng rắn trong sản phẩm cũng có thể gây hại đến môi trường và người sử dụng. Thêm nữa, dung môi styrene dùng để pha loãng UPE cũng là một hóa chất độc hại, dễ bay hơi, dễ cháy nổ nên cần hạn chế sử dụng bằng cách tăng nồng độ dung dịch UPE cho thực nghiệm. Tuy nhiên, dung dịch UPE nồng độ cao sẽ có độ nhớt lớn, cản trở sự thấm nhựa lên bề mặt xơ da, có thể gây phân lớp giữa xơ da và nhựa trong vật liệu composite tạo thành. Sự phân lớp này có thể làm giảm tính chất cơ học của vật liệu. Do vậy, để chọn nồng độ UPE thích hợp cho các nghiên cứu tiếp theo cần phải xác định tính chất cơ học của vật liệu composite.

#### 3.2 Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch UPE ban đầu đến tính chất cơ học của composite xơ da/UPE

Kết quả ảnh hưởng của nồng độ dung dịch UPE ban đầu đến tính chất cơ học của composite xơ da/UPE trình bày trên bảng 1. Ta thấy với cùng lượng xơ da sử dụng làm cốt gia cường cho vật liệu composite (7%) và hàm lượng chất đóng rắn MEKP (1%), khi thay đổi nồng độ dung dịch UPE trong khoảng 50 -

60%, các tính chất cơ học của các vật liệu composite thu được có sự khác nhau tương đối. Cụ thể, độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền nén tăng nhẹ tương ứng từ 79.91 MPa lên 81.44 MPa, 5.32 % lên 5.97 % và 79.3 kPa lên 81.4 kPa khi nồng độ dung dịch UPE ban đầu giảm từ 60% xuống 55%. Khi nồng độ dung dịch UPE ban đầu giảm tiếp xuống 50% thì các giá trị độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền nén giảm mạnh xuống tương ứng 76 MPa, 4.94 % và 74 kPa.

Điều này có thể giải thích như sau: Để vật liệu composite có tính chất cơ học tốt thì tỉ lệ giữa cốt gia cường (xơ da) và nhựa nền (UPE) phải thích hợp để đảm bảo tiếp xúc giữa các pha là tốt nhất. Nếu hàm lượng nhựa quá lớn sẽ làm xơ da phân tán quá mức hoặc bó cụm, không liên kết chặt chẽ với nhau. Nếu hàm lượng nhựa quá nhỏ sẽ không đủ thấm ướt hết xơ da, làm các pha phân tán không liên tục. Cả hai trường hợp này đều làm giảm các tính chất cơ học của vật liệu composite. Như vậy, dựa vào các số liệu đo độ bền trên cho thấy dung dịch UPE có nồng độ 55% cho sản phẩm composite các giá trị độ bền kéo, độ giãn dài và độ bền nén tốt nhất. Tuy nhiên, mẫu composite này lại có giá trị modun đàn hồi thấp nhất. Dựa trên kết quả đo thời gian đóng rắn, độ bền cơ học của vật liệu, trong các thí nghiệm khảo sát tiếp theo về ảnh hưởng của hàm lượng xơ da, tỉ lệ phối trộn trong cốt gia cường, nồng độ dung dịch UPE và hàm lượng chất đóng rắn MEKP được chọn lần lượt là 60% và 1%.

Bảng 1. Kết quả xác định tính chất cơ học của vật liệu composite xơ da/UPE với nồng độ UPE trong dung dịch ban đầu khác nhau.

Tên mẫu	Nồng độ dung dịch UPE (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)	Modun đàn hồi (N/mm <sup>2</sup> )	Độ bền va đập Izod (KJ/m <sup>2</sup> )	Độ bền nén (kPa)
P1-7L1	60	79.91	5.32	1990.63	1.70	77.30
P2-7L1	55	81.44	5.79	1952.21	1.80	81.40
P3-7L1	50	76.00	4.94	2078.84	1.70	74.00
<i>Ký hiệu: P1÷3 – UPE 60÷50%; 7L – 7% cốt gia cường (100% Xơ da); 1 – MEKP 1%</i>						

### 3.3 Ảnh hưởng của hàm lượng xơ da đến tính chất cơ học của composite xơ da/UPE

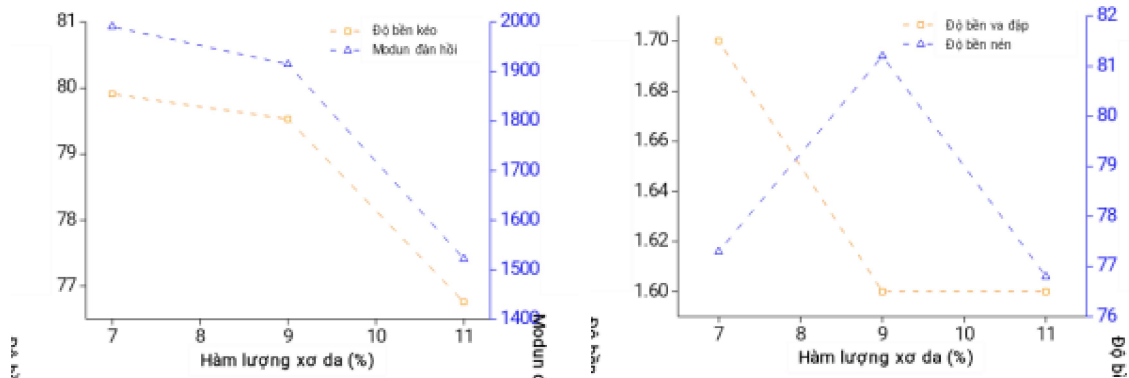
Với mục đích tái sử dụng xơ da phế liệu làm vật liệu composite và định hướng làm ván lát sàn, lượng xơ da trong composite cần được nghiên cứu tối ưu để đảm bảo điều kiện chế tạo và các tính chất cơ học của sản phẩm cuối cùng. Kết quả thí nghiệm trình bày trong bảng 2 và hình 3 cho thấy các tính chất cơ học của composite thu được đa số giảm dần khi tăng hàm lượng xơ da từ 7 - 11%.

Bảng 2. Kết quả xác định tính chất cơ học của vật liệu composite xơ da/UPE với hàm lượng xơ da khác nhau.

Tên mẫu	Hàm lượng xơ da (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)	Modun đàn hồi (N/mm <sup>2</sup> )	Độ bền va đập Izod (KJ/m <sup>2</sup> )	Độ bền nén (kPa)
P1-7L1	7	79.91	5.32	1990.63	1.70	77.30
P1-9L1	9	79.53	5.24	1914.66	1.60	81.20
P1-11L1	11	76.76	7.52	1521.71	1.60	76.80
<i>Ký hiệu: P1 – UPE 60%; 7÷11L – 7÷11% cốt gia cường (100% Xơ da); 1 – MEKP 1%</i>						

Khi tăng hàm lượng xơ da từ 7% lên 9% độ bền kéo và modun đàn hồi của mẫu giảm nhẹ; khi hàm lượng xơ da đạt 11% thì độ bền kéo và modun đàn hồi của mẫu có giảm mạnh tương ứng từ 79.53 MPa và 1914.66 N/mm<sup>2</sup> (mẫu 9%) xuống mức 76.76 MPa và 1521.71 N/mm<sup>2</sup>. Điều này có thể do tỷ trọng của xơ da rất nhỏ so với nhựa UPE, nên khi hàm lượng của xơ tăng lên, khả năng khuếch tán của nhựa cũng như khả năng thấm ướt bề mặt xơ da giảm. Khi hàm lượng của xơ càng tăng, mức độ thấm ướt đồng đều nhựa UPE càng giảm, mức độ phân bố xơ da/UPE giảm, giữa các xơ thiếu mối liên kết nhựa, do vậy làm giảm độ bền kéo và modun đàn hồi của mẫu. Ngoài ra, khi tăng hàm lượng xơ da độ bền va đập của composite cũng giảm; trong khi độ bền nén của mẫu đạt cực đại ở mẫu 9% xơ da sau đó giảm dần khi

tăng hàm lượng xơ da. Độ bền va đập đặc trưng cho khả năng hấp thụ năng lượng tác động đột ngột của vật liệu. Chính vì vậy loại lực này tác động rất mạnh tới mối liên kết giữa thành phần pha phân tán (xơ da) và pha liên tục (nhựa nền UPE). Để đạt được độ bền va đập tốt, độ bền mối liên kết này phải cao. Cũng như giải thích với độ bền kéo, khi hàm lượng xơ da tăng sẽ làm giảm mối liên kết nhựa giữa các xơ da dẫn đến giảm độ bền va đập. Từ các giá trị đo độ bền cơ học của các mẫu composite cho thấy hàm lượng cốt gia cường xơ da thích hợp là 7%. Do vậy, trong các thí nghiệm khảo sát tiếp theo về ảnh hưởng của tỉ lệ phối trộn xơ da, sợi thủy tinh và mùn cưa trong cốt gia cường, nồng độ dung dịch UPE và hàm lượng chất đóng rắn MEKP và hàm lượng cốt gia cường được chọn lần lượt là 60%, 1% và 7%.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của hàm lượng xơ da đến tính chất cơ học của composite.

### 3.4 Ảnh hưởng của tỉ lệ phối trộn xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa đến tính chất cơ học của composite

Như đã biết, sợi thủy tinh là một vật liệu thông dụng để làm cốt gia cường cho composite nhờ độ bền cơ học vượt trội của nó. Do vậy, để tăng cường cơ tính cho composite xơ da/UPE, sợi thủy tinh được nghiên cứu phối trộn với xơ da. Thêm nữa, để giảm tỉ lệ nhựa nền UPE trong composite thành phẩm, mùn cưa cũng được nghiên cứu sử dụng như chất độn cho composite. Bảng 3 và hình 4 trình bày kết quả khảo sát các tính chất cơ học của composite với hàm lượng cốt gia cường là 7% và tỉ lệ phối trộn vật liệu trong cốt gia cường là 100% xơ da, xơ da/sợi thủy tinh (50/50), xơ da/mùn cưa (50/50) và xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa (40/30/30).

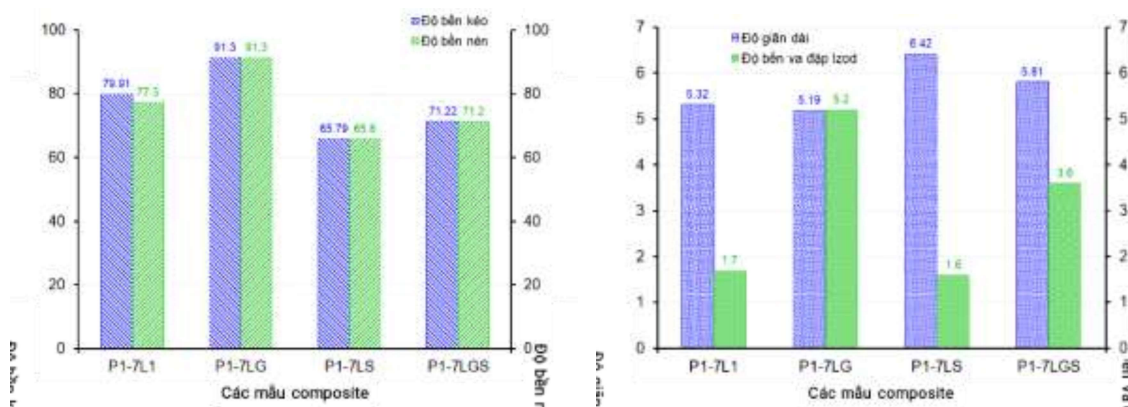
Bảng 3. Kết quả xác định tính chất cơ học của vật liệu composite với tỉ lệ phối trộn xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa trong cốt gia cường khác nhau.

Tên mẫu	Tỉ lệ phối trộn xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa (%)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)	Modun đàn hồi (N/mm <sup>2</sup> )	Độ bền va đập Izod (KJ/m <sup>2</sup> )	Độ bền nén (kPa)
P1-7L1	100/0/0	79.91	5.32	1990.63	1.70	77.30
P1-7LG	50/50	91.30	5.19	2189.97	5.20	91.30
P1-7LS	50/50	65.79	6.42	1508.69	1.60	65.80
P1-7LGS	40/30/30	71.22	5.81	1673.30	3.60	71.20

Ký hiệu: P1 – UPE 60%; 7 - 7% cốt gia cường; L - xơ da, G - sợi thủy tinh; S – mùn cưa

Ta thấy mẫu composite có tỉ lệ phối trộn xơ da/sợi thủy tinh (50/50) có giá trị độ bền kéo, modun đàn hồi, độ bền va đập và độ bền nén cao nhất, với giá trị lần lượt là 91.30 MPa, 2189.97 N/mm<sup>2</sup>, 5.20 KJ/m<sup>2</sup> và 91.30 kPa. Và mẫu này cũng có giá trị độ giãn dài thấp nhất là 5.19 %. Các tính chất cơ học của vật liệu composite phụ thuộc vào sự liên kết và sự phân bố cốt gia cường với lớp nhựa nền. Khác với xơ da, sợi thủy tinh là vật liệu kỵ nước nên hoàn toàn tương hợp với nhựa UPE. Không những thế, sợi thủy tinh còn có độ bền cơ học vượt trội so với xơ da. Do vậy, khi bổ sung sợi thủy tinh để thay thế một phần xơ

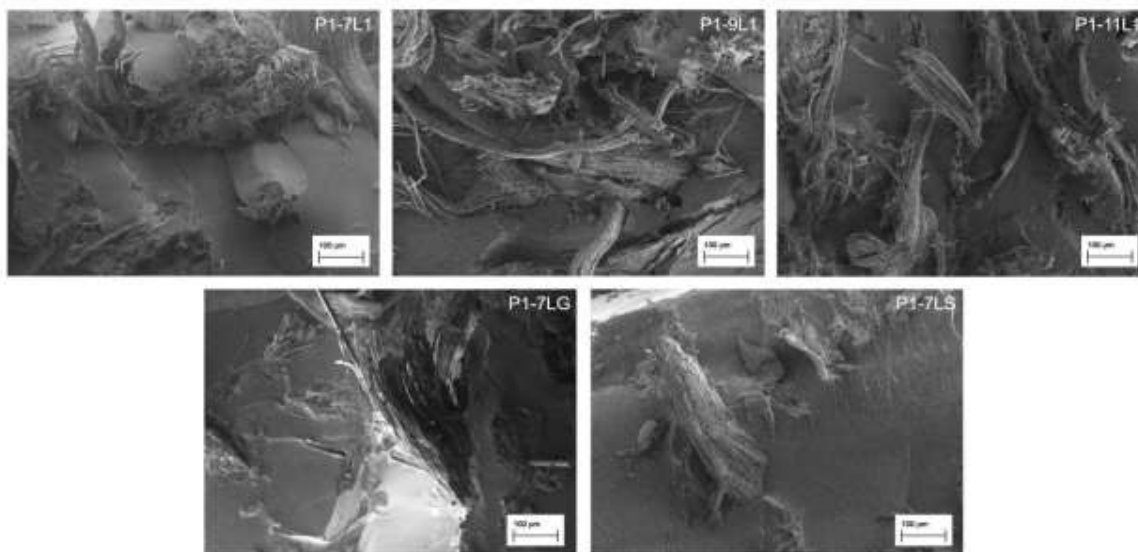
da, khả năng thấm nhựa và liên kết giữa lớp cốt gia cường với nhựa nền UPE tăng, làm cải thiện hầu hết các tính chất cơ học của vật liệu composite.



Hình 4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tỉ lệ phối trộn xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa đến tính chất cơ học của composite.

Trái ngược với mẫu composite cốt xơ da/sợi thủy tinh, mẫu composite cốt xơ da/mùn cưa (50/50) có các giá trị độ bền kéo, modun đàn hồi, độ bền va đập và độ bền nén thấp nhất, với giá trị lần lượt là 65.79 MPa, 1508.69 N/mm<sup>2</sup>, 1.60 KJ/m<sup>2</sup> và 65.80 kPa. Và mẫu này có giá trị độ giãn dài cao nhất là 6.42%. Như vậy, xơ da có hiệu quả tăng bền cho composite nên khi thay thế một lượng xơ da bằng mùn cưa làm chất độn sẽ làm giảm bền mẫu thí nghiệm. Hơn nữa, mùn cưa là vật liệu ưa nước nên khả năng tương thích với nhựa UPE kém cũng là một nguyên nhân giảm bền vật liệu. Độ giãn dài của mẫu composite này lớn nhất trong các mẫu thí nghiệm là do phần nhựa nền UPE quyết định bởi hàm lượng xơ da ít nên sự liên kết giữa chúng lỏng lẻo.

Đối với mẫu composite có cốt gia cường xơ da/sợi thủy tinh/mùn cưa (40/30/30) có các giá trị cơ học ở mức trung gian giữa mẫu composite cốt xơ da/sợi thủy tinh (50/50) và mẫu composite cốt xơ da/mùn cưa (50/50). Kết quả nghiên cứu này sẽ mang lại nhiều sự lựa chọn trong điều kiện phối trộn cốt gia cường cho vật liệu composite có các tính chất cơ học mong muốn, đồng thời tái sử dụng được hai phế thải rắn là xơ da và mùn cưa.










Hình 5. Ảnh SEM mặt cắt ngang mẫu composite với hàm lượng xơ da 7%(P1-7L1), 9%(P1-9L1), 11%(P1-11L1); và tỉ lệ phối trộn trong cốt gia cường xơ da/sợi thủy tinh 50/50 (P1-7LG) và xơ da/mùn cưa 50/50 (P1-7LS); độ phóng đại 100×.

### 3.5 Hình thái cấu trúc và sự phân bố pha trong composite

Để đánh giá một cách trực quan về hình thái cấu trúc và sự phân bố các pha trong composite thu được, phương pháp phân tích ảnh chụp hiển vi điện tử quét bề mặt vật liệu (SEM) thường được sử dụng [2-7, 9]. Ảnh chụp SEM mặt cắt ngang các mẫu composite trình bày trên Hình 5 cho thấy sự phân bố xơ da, sợi thủy tinh và mùn cưa trong pha phân tán là nhựa UPE. Từ ảnh SEM ta thấy các mẫu composite đều có sự phân chia pha rõ ràng và có nhiều vùng nhựa UPE phân lập và xơ da kết bó. Điều này chứng tỏ sự tương hợp và khả năng phân tán xơ da trong nhựa UPE kém. Ảnh SEM các mẫu có hàm lượng xơ da lớn cho thấy mật độ xơ da trong composite tăng lên, nhiều vùng xơ da riêng biệt không được nhựa UPE bao bọc. Mẫu P1-7LG composite cốt xơ da/sợi thủy tinh (50/50) cho thấy các sợi thủy tinh phân bố đan xen cùng xơ da; trong khi mẫu P1-7LS composite cốt xơ da/mùn cưa (50/50) cho thấy vùng nhựa UPE chiếm chủ yếu, xơ da kết bó và phân bố riêng rẽ. Kết quả phân tích hình ảnh SEM các mẫu composite cho thấy sự phù hợp với ứng xử cơ tính của các mẫu vật liệu đã phân tích ở trên.

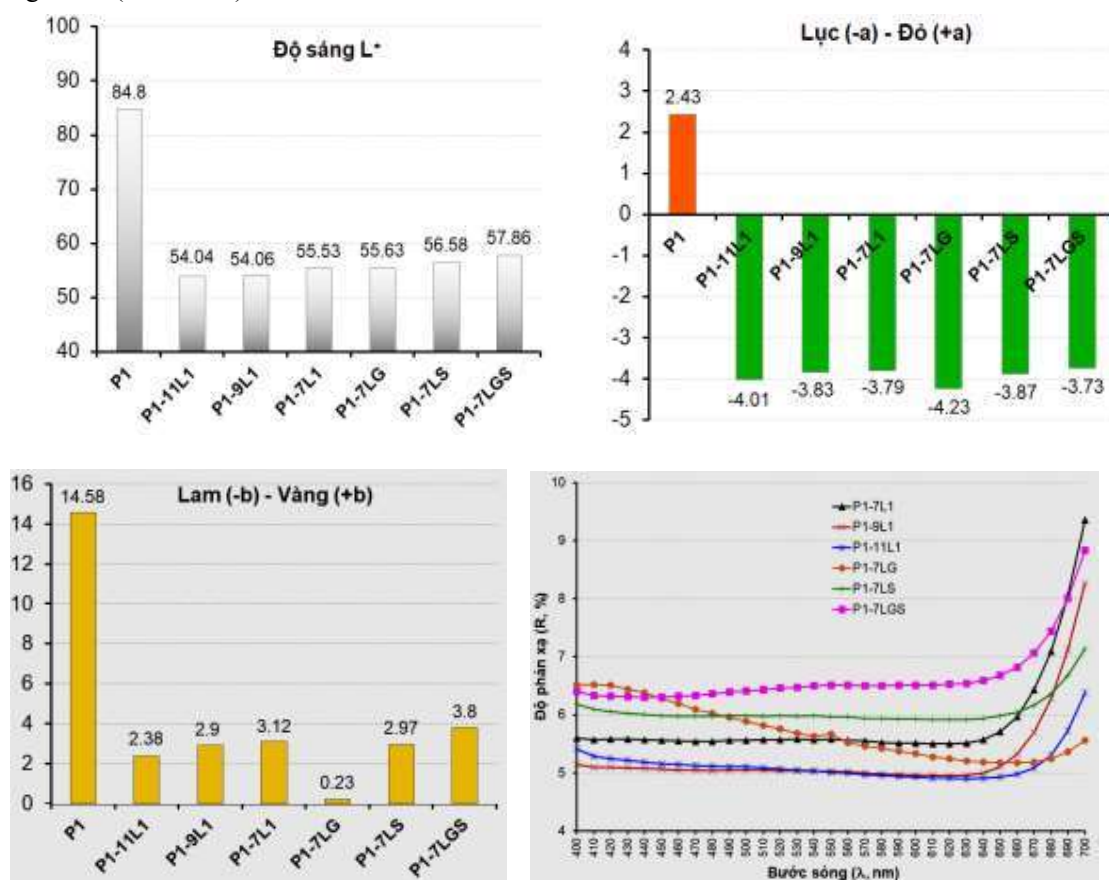
### 3.6 Sự biến đổi màu sắc của vật liệu composite theo hàm lượng và tỉ lệ phối trộn cốt gia cường khác nhau

Bảng 4. Các giá trị  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h^\circ$  trong hệ không gian màu CIELab của các mẫu composite.

<i>Nguồn sáng D65 - góc quan sát 10°</i>							
Mẫu	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$	$\Delta E$	
P1	84.80	2.43	14.58	14.78	80.55	0.0	
P1-7L1	55.53	-3.79	3.12	1.77	79.67	15.87	
P1-9L1	54.06	-3.83	2.9	1.96	77.2	17.25	
P1-11L1	54.04	-4.01	2.38	2.5	74.28	19.41	
P1-7LG	55.63	-4.23	0.23	4.66	68.39	25.81	
P1-7LS	56.58	-3.87	2.97	1.9	77.61	16.22	
P1-7LGS	57.86	-3.73	3.8	2.4	81.63	14.84	
<i>Ký hiệu: P1 – UPE 60%; 7÷9 - 7÷9% cốt gia cường; L - xơ da, G - sợi thủy tinh; S – mùn cưa</i>							



Để đánh giá sự khác nhau về màu sắc của các mẫu composite, việc đo màu được thực hiện theo hệ không gian màu CIELab thu được các thông số màu thông số màu  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  và  $h^\circ$ . Hệ không gian màu CIELab được xây dựng dựa trên khả năng cảm nhận màu của mắt người. Do vậy, tất cả những màu mà mắt người có thể nhìn thấy được đều được biểu diễn thông qua các giá trị  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Thông số  $L^*$  đặc trưng cho độ sáng, sáng hơn (+L) và tối hơn (-L);  $a^*$  thông số màu đỏ - lục, ngả đỏ (+a) và ngả lục (-a);  $b^*$  thông số màu vàng - lam, ngả vàng (+b) và ngả lam (-b). Tất cả các màu có cùng độ sáng  $L^*$  nằm trên cùng một mặt phẳng có 2 trục tọa độ vuông góc  $a^*$  và  $b^*$ . Độ sáng  $L^*$  của màu thay đổi theo trục dọc. Kết quả đo màu trình bày trong bảng 4 và đồ thị hóa trong hình 6 cho thấy mẫu đối chứng là nhựa UPE đóng rắn không cốt gia cường (P1) có độ sáng cao ( $L^* = 84.8$ ), màu ngả đỏ vàng ( $a^* = 2.43$ ,  $b^* = 14.58$ ); các mẫu composite có cốt gia cường (xơ da, sợi thủy tinh, mùn cưa) đều có độ sáng giảm mạnh. Khi tăng hàm lượng xơ da trong composite từ 7 – 11%, độ sáng giảm dần, màu của mẫu ngả lục và giảm ánh vàng. Khi thay thế một phần xơ da bằng sợi thủy tinh, mẫu P1-7LG có ánh vàng giảm mạnh ( $b^* = 0.23$ ) và ánh lục tăng mạnh ( $a^* = -4.23$ ).



Hình 6. Đồ thị so sánh các giá trị  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  và  $R$  của các mẫu composite.

Sự khác biệt màu sắc giữa các mẫu composite với mẫu đối chứng (P1) được đánh giá thông qua giá trị  $\Delta E$ . Đây là thông số đánh giá tổng sự khác biệt về độ sáng và màu sắc của các mẫu. Thông thường, giá trị  $\Delta E < 1.0$  thì mắt người không phân biệt được sự khác biệt màu sắc giữa hai mẫu vật liệu. Kết quả tính  $\Delta E$  trình bày trong bảng 4 cho thấy sự khác biệt màu sắc giữa các mẫu composite với mẫu đối chứng (P1) là rất lớn và sự khác biệt màu sắc giữa các mẫu composite là phân biệt được. Điều này cũng được thể hiện qua sự khác biệt lớn về giá trị sắc độ màu ( $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{0.5}$ ) và sắc thái màu ( $h^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ ) của các mẫu thí nghiệm. Điều này là phù hợp với ảnh chụp mẫu thực gắn kèm trong bảng 4. Ngoài ra, đồ thị

biểu diễn độ phản xạ (R) của các mẫu composite theo bước sóng ( $\lambda$ ) trong hình 6 cho thấy độ phản xạ của các mẫu đạt cực tiểu ở bước sóng 620-630nm, tức là vật liệu composite hấp thụ cực đại các tia sáng có ánh đỏ. Việc sử dụng hệ không gian màu CIELab để đo màu cho các mẫu composite đã cho phép mô tả chính xác màu và sắc độ của mẫu, giống với màu sắc mà mắt người bình thường cảm nhận được.

#### 4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ dung dịch UPE, hàm lượng chất đóng rắn MEKP, hàm lượng xơ da, tỷ lệ phối trộn xơ da với sợi thủy tinh và mùn cưa trong cốt gia cường đến thời gian đóng rắn, độ bền cơ học, sự phân bố các pha và màu sắc của vật liệu composite đã được thực hiện. Sử dụng xơ da phế liệu kết hợp với nhựa nền UPE có thể chế tạo vật liệu composite có các tính chất cơ học tương đối tốt. Nghiên cứu cho thấy xơ da cản trở và làm chậm tốc độ đóng rắn nhựa và làm suy giảm một số tính chất cơ học của composite bao gồm độ bền kéo, độ bền va đập và độ bền nén khi lượng xơ da sử dụng quá mức. Độ bền cơ học của các mẫu composite tăng khi thay thế một phần xơ da bằng sợi thủy tinh và giảm khi bổ sung mùn cưa. Phân tích mặt cắt ngang các mẫu bằng ảnh SEM cho thấy sự phân bố xơ da trong composite có sự liên quan mật thiết đến các tính chất cơ học của vật liệu. Sử dụng phương pháp đo màu quang phổ để đánh giá màu sắc của các mẫu theo hệ không gian màu CIELab cho thấy có sự khác nhau rõ ràng về cường độ màu và sắc độ của các mẫu theo hàm lượng xơ da sử dụng và tỉ lệ pha trộn cốt gia cường trong vật liệu composite. Với các điều kiện đã khảo sát, nồng độ UPE, chất đóng rắn MEKP và hàm lượng xơ da thích hợp để chế tạo vật liệu composite xơ da/UPE lần lượt là 60%, 1% và 7%. Điều kiện này vừa đảm bảo thu được vật liệu có đặc tính cơ học tốt vừa đảm bảo thời gian gia công phù hợp. Với các tỷ lệ phối trộn xơ da với sợi thủy tinh và mùn cưa trong cốt gia cường đã khảo sát, mẫu có tỷ lệ khối lượng phối trộn xơ da/sợi thủy tinh (50/50) có độ bền cơ học và phân bố pha tốt nhất. Kết quả của nghiên cứu này bước đầu cho thấy có thể sử dụng xơ da phế liệu để chế tạo vật liệu composite và là cơ sở để định hướng cho việc nghiên cứu tiếp theo làm ván lát sàn.

#### LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Trường Đại học Công nghiệp TP.HCM thông qua đề tài cấp Trường mã số 171.1041. Đồng thời cảm ơn ban chủ nhiệm khoa May thời trang và khoa Công nghệ Hóa trường Đại học Công nghiệp TP.HCM; Phòng thí nghiệm hóa dệt trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã hỗ trợ để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

#### 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] El-Sabbagh, Salwa H., and Ola A. Mohamed. Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 121(2), 2011, 979-988.
- [3] Garcia, N.G., et. al. Natural rubber/leather waste composite foam: A new eco-friendly material and recycling approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(11), 2015.
- [4] Popita, G.E., et. al. Industrial tanned leather waste embedded in modern composite materials. *Mater Plast*, 53, 2016, 308-311.
- [5] Talib, S., et. al. Tensile properties of chrome tanned leather waste short fibre filled unsaturated polyester composite. *AIP Conference Proceedings*, 1901(1), 2017, 30013.
- [6] Santos, R.J., et. al. Recycling leather waste: preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite. *Polymer Composites*, 36(12), 2015, 2275-2281.
- [7] G. Andreopoulos and P.A. Tarantili, Waste leather particles as a filler for poly (vinyl chlorid) plastisols, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, A37 (11), 2000, 1353–1362.

[8] Nguyễn Ngọc Thắng, Nguyễn Thị Thu Hằng. Nghiên cứu sự biến đổi cấu trúc và các tính chất cơ lý của cá sấu Hoa cà trước và sau khi thuộc bằng muối crom. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh, 2019 (chấp nhận đăng).

[9]. 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 compozit trên cơ sở nhựa epoxy, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, số 29, 2018.

*Ngày nhận bài: 13/01/2020*

*Ngày chấp nhận đăng: 20/03/2020*