

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



ĐỒNG THỊ THU HẰNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TỪ POLYLACTIC,
DẦU HẠT ĐEN VÀ SỢI GAI XANH AP1**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2024

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đồng Thị Thu Hằng

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TỪ POLYLACTIC,
DẦU HẠT ĐEN VÀ SỢI GAI XANH AP1**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

1. TS. Đỗ Minh Thành

A blue ink signature of TS. Đỗ Minh Thành, written in a cursive style.

2. TS. Đàm Xuân Thắng

A blue ink signature of TS. Đàm Xuân Thắng, written in a cursive style.

Hà Nội - 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm.

Tác giả luận văn**Đông Thị Thu Hằng**

LỜI CẢM ƠN

Đề tài: “Nghiên cứu chế tạo vật liệu composit từ polylactic, dầu hạt đen và sợi gai xanh AP1” được thực hiện tại Phòng Vật liệu Cao su và Dầu nhựa thiên nhiên – Viện kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành nhất đến TS. Đỗ Minh Thành và TS. Đàm Xuân Thắng đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn, dành sự quan tâm và tạo điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi cũng gửi lời cảm ơn đến các anh chị đồng nghiệp tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã luôn chỉ bảo, động viên và tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

Tôi gửi lời cảm ơn Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng và các thầy cô tại Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện cho tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn sự quan tâm, động viên của gia đình và bạn bè – những người luôn bên cạnh hỗ trợ và ủng hộ trong suốt thời gian hoàn thiện luận văn.

Mặc dù đã cố gắng thực hiện đề tài một cách hoàn chỉnh nhất, song do còn có những hạn chế về kiến thức, kinh nghiệm nên luận văn của tôi không thể tránh khỏi những thiếu sót. Tôi rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của quý thầy cô và các bạn để luận văn này được hoàn thiện hơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, Ngày tháng năm 2024

Tác giả Luận văn



Đổng Thị Thu Hằng

LỜI CẢM ƠN

Đề tài: “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu composít từ polylactic, dầu hạt đen và sợi gai xanh API**” được thực hiện tại Phòng Vật liệu Cao su và Dầu nhựa thiên nhiên – Viện kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành nhất đến TS. Đỗ Minh Thành và TS. Đàm Xuân Thắng đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn, dành sự quan tâm và tạo điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi cũng gửi lời cảm ơn đến các anh chị đồng nghiệp tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã luôn chỉ bảo, động viên và tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

Tôi gửi lời cảm ơn Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng và các thầy cô tại Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện cho tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn sự quan tâm, động viên của gia đình và bạn bè – những người luôn bên cạnh hỗ trợ và ủng hộ trong suốt thời gian hoàn thiện luận văn.

Mặc dù đã cố gắng thực hiện đề tài một cách hoàn chỉnh nhất, song do còn có những hạn chế về kiến thức, kinh nghiệm nên luận văn của tôi không thể tránh khỏi những thiếu sót. Tôi rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của quý thầy cô và các bạn để luận văn này được hoàn thiện hơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, Ngày tháng năm 2024

Tác giả Luận văn

Đông Thị Thu Hằng

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT	v
DANH MỤC CÁC BẢNG	vi
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	vii
MỞ ĐẦU.....	1
Chương 1. TỔNG QUAN	3
1.1. TỔNG QUAN VỀ NHỰA POLYLACTIC AXIT (PLA).....	3
1.1.1. Cấu trúc.....	3
1.1.2. Tính chất vật lý và hóa học của Polylactic axit (PLA).....	4
1.1.3. Ưu và nhược điểm của PLA	5
1.1.4. Ứng dụng của PLA.....	6
1.1.5. Điều chế.....	7
1.2. TỔNG QUAN VỀ SỢI GAI XANH AP1.....	8
1.2.1. Giới thiệu chung về sợi sợi tự nhiên.....	8
1.2.2. Giới thiệu về sợi gai xanh AP1.....	10
1.3. Vật liệu composit trên cơ sở PLA với sợi tự nhiên	12
1.4. Giới thiệu về chất hóa dẻo.....	14
1.4.1. Chất hóa dẻo từ dầu thực vật epoxy hóa	15
1.4.2. Chất lỏng ion epoxy hóa và các loại epoxy từ dầu tự nhiên khác	15
1.4.3. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo đến khả năng chịu nhiệt, phân hủy sinh học và tính chất cơ lý của vật liệu composit PLA/sợi thực vật.....	15
1.5. Tình hình nghiên cứu	17
1.5.1. Tình hình nghiên cứu nước ngoài.....	17
1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước	18
Chương 2. THỰC NGHIỆM.....	21
2.1. HÓA CHẤT	21
2.2. Chế tạo vật liệu.....	21
2.3. Các phương pháp nghiên cứu.....	23
2.3.1. Các phương pháp phân hóa lý hiện đại.	23
2.3.2. Xác định độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt, modul đàn hồi.	25
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	27
3.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu composit PLA/GXAP1	27

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu	27
3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của lực ép đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu	29
3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng sợi gai xanh PA1 đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu	30
3.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng dầu hạt đen đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu	32
3.2. Nghiên cứu tối ưu hóa hàm lượng dầu hạt đen và điều kiện chế tạo vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1	35
3.2.1. Kết quả thực nghiệm tối ưu hóa hàm lượng dầu hạt đen và điều kiện chế tạo vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1	35
3.2.2. Phân tích, kiểm tra sự có ý nghĩa của mô hình.....	36
3.2.3. Phân tích biểu đồ chẩn đoán về phản hồi được dự đoán và phản hồi thực tế	38
3.2.4. Phân tích ảnh hưởng của các tham số công nghệ đến tính chất cơ lý của vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1	39
3.2.5. Tối ưu hóa điều kiện chế tạo vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1 và kiểm tra xác nhận.....	42
3.3. Nghiên cứu khả năng chịu môi trường của vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1	43
KẾT LUẬN	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO	47

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

KÝ HIỆU VIẾT TẮT	Ý NGHĨA
PLA	Polylactic Axit
DHĐ	Dầu hạt đen
GXAP1	Sợi gai xanh AP1
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
FTIR	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
TGA	Phân tích nhiệt trọng lượng
DSC	Phép phân tích nhiệt vi sai quét
PLA/GXAP1.30.x	Vật liệu composit ở nhiệt độ khác nhau
PLA/GXAP130.y	Vật liệu composit lực ép khác nhau
PLA/GXAP1.z	Vật liệu composit hàm lượng sợi khác nhau
PLA/DHĐt/GXAP1.30	Vật liệu composit hàm lượng dầu hạt đen khác nhau

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất vật lý cơ bản của 3 dạng PLA	4
Bảng 1.2. Một số ứng dụng của PLA	6
Bảng 1.3. Thành phần hóa học của sợi tự nhiên	9
Bảng 1.4. Tính chất cơ học của các sợi tự nhiên.....	10
Bảng 1.5. Ảnh hưởng của dầu thực vật epoxy hóa đến khả năng chịu nhiệt và phân hủy sinh học của composit PLA/sợi thực vật	16
Bảng 1.6. Tính chất cơ học của PLA và vật liệu composit PLA/sợi thực vật/dầu thực vật epoxy hóa	17
Bảng 2.1. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu chế tạo vật liệu composit PLA/GXAP1....	22
Bảng 2.2. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu chế tạo vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1 với hàm lượng HĐĐ khác nhau.....	22
Bảng 2.3. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu và điều kiện chế tạo vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1 với lực ép khác nhau	22
Bảng 3.1. Tính chất cơ lý của vật liệu với lực ép khác nhau	29
Bảng 3.2. Tính chất cơ lý của vật liệu với hàm lượng sợi gai xanh AP1 khác nhau	31
Bảng 3.3. Tính chất cơ lý của vật liệu composit với hàm lượng dầu hạt đen khác nhau	32
Bảng 3.4. Kết quả thực nghiệm được thực hiện với hàm lượng HĐĐ và điều kiện chế tạo khác nhau	36
Bảng 3.5. Hệ số hồi quy mô hình đa thức bậc hai với các hàm mục tiêu Y1, Y2 và Y3	36
Bảng 3.6. Kết quả chạy kiểm tra xác nhận với các thông số chế tạo gạch lát tối ưu	42

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Đồng phân lập thể của axit lactic.	3
Hình 1.2. Cấu trúc của PLA	4
Hình 1.3. Phương trình điều chế PLA bằng phương pháp ngưng tụ trực tiếp	8
Hình 1.4. Phản ứng trùng hợp của axit lactic	8
Hình 1.5. Cây gai xanh AP1 và Sợi gai xanh AP1	11
Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1	21
Hình 2.2. Máy đo phổ hồng ngoại.....	23
Hình 2.3. Thiết bị đo TGA	24
Hình 2.4. Thiết bị đo SEM	25
Hình 2.5. Máy xác định tính chất cơ học Zwick Z2.5	26
Hình 3.1. Tính chất cơ lý của vật liệu compozit PLA/GXAP1 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau độ bền kéo, độ bền va đập và độ giãn dài khi đứt	27
Hình 3.2. Ảnh SEM của các mẫu compozit PLA/GXAP1 ở các nhiệt độ khác nhau	28
Hình 3.3. Phổ FTIR của PLA (a), Dầu hạt đen (b) và vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1 (c).....	33
Hình 3.4. Giảm đồ TGA, DTG của các mẫu nghiên cứu.....	34
Hình 3.5. Giảm đồ DSC của PLA/DHĐ và PLA/DHĐ/GXPA1	35
Hình 3.6. Biểu đồ thực nghiệm và dự đoán, phân bố ngẫu nhiên của hiệu suất phản ứng.....	39
Hình 3.7. Biểu đồ phản ứng 3D về ảnh hưởng các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y1	40
Hình 3.8. Biểu đồ phản ứng 3D về ảnh hưởng các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y2	41
Hình 3.9. Biểu đồ phản ứng 3D về ảnh hưởng các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y3	41
Hình 3.10. Điều kiện tối ưu hóa chế tạo vật liệu và các hàm mục tiêu Y1, Y2, Y3.	42
Hình 3.11. Khả năng chịu môi trường của vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1...	43
Hình 3.12. Khả năng hấp thụ nước của vật liệu compozit PLA/DHĐ/GXAP1	45

MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhu cầu về vật liệu bền vững và thân thiện với môi trường ngày càng gia tăng, việc phát triển các vật liệu composit sinh học trở thành xu hướng tất yếu, đồng thời đóng góp quan trọng vào mục tiêu net-zero – giảm thiểu phát thải ròng bằng không. Những loại vật liệu này không chỉ giúp giảm sự phụ thuộc vào tài nguyên hóa thạch mà còn góp phần bảo vệ môi trường nhờ khả năng phân hủy sinh học tự nhiên. Poly Lactic Acid (PLA), một loại polymer sinh học phổ biến, nổi bật với khả năng phân hủy sinh học, có độ bền kéo và độ cứng cao (khoảng 50–70 MPa và mô-đun đàn hồi từ 2–4 GPa), tuy nhiên, nó có nhược điểm là tính giòn cao và khả năng chịu va đập kém, gây hạn chế trong một số ứng dụng [1, 2].

Để khắc phục nhược điểm này và tối ưu hóa tiềm năng ứng dụng của PLA, việc bổ sung chất hóa dẻo và sợi gia cường là cần thiết nhằm cải thiện tính chất cơ lý của vật liệu. Theo các nghiên cứu, dầu thực vật epoxy hóa, được chọn làm chất hóa dẻo vì khả năng cải thiện độ mềm dẻo mà vẫn duy trì khả năng phân hủy sinh học của composit. Với hàm lượng khoảng 5–15%, dầu thực vật epoxy hóa giúp tăng độ giãn dài khi đứt của PLA từ 3% lên 10–15%, làm giảm tính giòn của polymer và cải thiện độ dẻo dai của vật liệu [3, 4]. Nhờ chứa các nhóm epoxy trong cấu trúc phân tử, dầu thực vật epoxy hóa tạo liên kết hóa học với PLA, gia tăng độ linh động cho chuỗi polymer, từ đó tăng cường tính đàn hồi và khả năng chịu lực của composit [1]. Đồng thời, nguồn gốc từ thực vật của dầu epoxy hóa giúp giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường, hỗ trợ mục tiêu phát triển bền vững [1].

Bên cạnh đó, sợi thực vật được lựa chọn làm sợi gia cường nhờ vào độ bền kéo cao, độ cứng tốt, và khả năng phân hủy sinh học. Khi kết hợp với PLA, hàm lượng sợi thực vật từ 10–30% khối lượng được cho là tối ưu trong việc cải thiện độ bền kéo, độ bền uốn và mô-đun đàn hồi của composit. Ở hàm lượng 20%, sợi thực vật có thể nâng cao độ bền kéo của composit lên đến 80 MPa và mô-đun đàn hồi đạt khoảng 5 GPa, tạo ra một vật liệu có khả năng chịu lực tốt mà vẫn đảm bảo tính linh hoạt [2, 3]. Để đạt được sự kết dính tối ưu giữa sợi và nền PLA, bề mặt sợi thường được xử lý bằng các chất liên kết như silane, giúp tăng độ bám dính và nâng cao tính đồng nhất của composit [5].

Từ cơ sở phân tích trên, việc phát triển vật liệu composit thân thiện với môi trường từ PLA, dầu hạt đen có nhóm epoxy tự nhiên trong phân tử và sợi gai xanh API sẵn có ở Việt Nam là một hướng đi phù hợp và hứa hẹn trong bối cảnh nhu cầu ngày càng cao về các vật liệu bền vững. Mỗi thành phần trong hệ composit này đều phải được nghiên cứu, lựa chọn kỹ lưỡng nhằm tạo ra sự cân bằng giữa tính bền vững sinh học và các đặc tính cơ học cần thiết cho các ứng dụng công nghiệp. Vì

vây, luận văn “*Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit từ polylactic, dầu hạt đen và sợi gai xanh AP1*” có tính cấp thiết, phù hợp với xu hướng phát triển khoa học và công nghệ, góp phần vào lộ trình net-zero nhờ vào các thành phần tái tạo và phân hủy sinh học.

- Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

+ *Đối tượng nghiên cứu:* Nhựa PLA, dầu hạt đen, sợi gai xanh AP1, vật liệu compozit PLA/dầu hạt đen/sợi gai xanh AP1.

+ *Phạm vi nghiên cứu:* Chế tạo vật liệu compozit PLA/Dầu hạt đen/Sợi gai xanh AP1 và xác định tính chất cơ lý của vật liệu.

- Mục tiêu của luận văn

Chế tạo thành công, nghiên cứu đặc trưng hình thái cấu trúc và tính chất của vật liệu compozit PLA/dầu hạt đen/sợi gai xanh AP1.

- Nội dung nghiên cứu

+ Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit PLA/sợi gai xanh AP1

+ Chế tạo vật liệu compozit PLA/dầu hạt đen/sợi gai xanh AP1

+ Nghiên cứu khả năng phân hủy sinh học của vật liệu compozit PLA/sợi gai xanh AP1 và compozit PLA/dầu hạt đen/sợi gai xanh AP1.

- Phương pháp nghiên cứu

+ Nghiên cứu hình thái cấu trúc bằng hiển vi điện tử quét (SEM), Phổ hồng ngoại (FTIR).

+ Nghiên cứu tính chất nhiệt bằng phân tích nhiệt khối lượng (TGA), nhiệt (DSC).

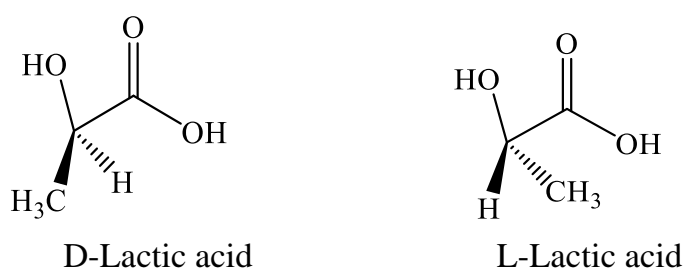
+ Nghiên cứu các tính chất cơ lý bằng phương pháp xác định độ bền kéo, độ bền uốn, độ dẫn dài khi đứt được tiến hành trên thiết bị Zwick 5.2 (Đức) theo tiêu chuẩn ASTM D638

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ NHỰA POLYLACTIC AXIT (PLA)

1.1.1. Cấu trúc

Poly lactic acid (PLA) là một loại nhựa nhiệt dẻo được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu sinh học, chủ yếu từ lactic acid. Lactic acid (axit 2-hydroxy propionic) là axit cacboxylic phổ biến nhất trong tự nhiên. PLA trong phân tử có một nhóm hydroxyl liền kề với nhóm carboxyl, làm cho nó trở thành axit alpha hydroxy (AHA). PLA có hai đồng phân quang học: L-lactic acid (PLLA) và D- lactic acid (PDLA).



Hình 1.1. Đồng phân lập thể của axit lactic.

PLA là một polyester mạch thẳng được tạo thành bằng phản ứng trùng hợp ngưng tụ, hình thành chuỗi mạch dài của polymer. Do cấu trúc PLA có nhóm chức ester nên nó có khả năng phân hủy sinh học trong môi trường tự nhiên. Các tính chất của PLA như hóa học, độ bền nhiệt, cơ học, tương thích sinh học, phân hủy sinh học phụ thuộc vào loại đồng phân lập và mức độ kết tinh trong polyme. PLA có ba dạng cấu trúc khác nhau sau:

Poly-L-lactic acid (PLLA): Được tạo từ L-lactic acid tinh khiết và có cấu trúc bán kết tinh. PLLA có độ kết tinh cao, dẫn đến độ cứng và độ bền cơ học cao, cùng với khả năng chịu nhiệt tốt hơn. [3, 6].

Poly-D-lactic acid (PDLA): Được tổng hợp từ D-lactic acid và có các đặc tính tương tự PLLA, nhưng dạng PDLA thường ít phổ biến hơn trong ứng dụng thực tiễn do các hạn chế về nguồn cung D-lactic acid tinh khiết.

Poly-DL-lactic acid (PDLLA): Là một hỗn hợp của cả L- và D-lactic acid, có cấu trúc vô định hình (amorphous) do sự bất đối xứng trong chuỗi polymer. PDLLA có độ dẻo dai cao hơn nhưng độ bền cơ học thấp hơn so với PLLA và dễ dàng phân hủy sinh học hơn, phù hợp cho các ứng dụng y sinh [4, 6]. Tuy nhiên để cải thiện các tính chất trên và mở rộng ứng dụng bằng cách cải thiện cấu trúc hoặc tăng khối lượng phân tử của PLA [8, 9].

1.1.2. Tính chất vật lý và hóa học của Polylactic acid (PLA)

1.1.2.1. Tính chất vật lý

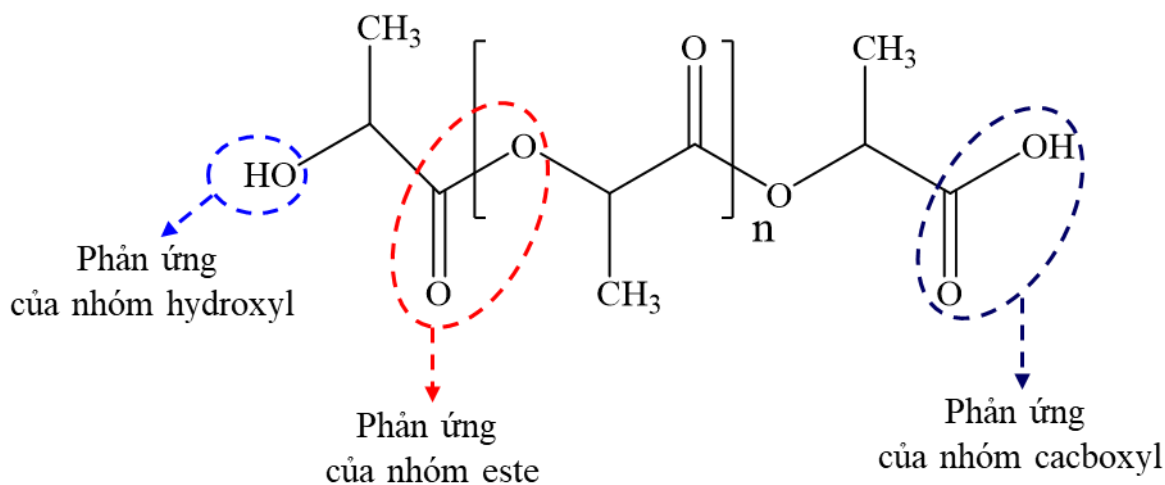
PLA là một polymer sinh học với nhiều tính chất vật lý nổi bật, linh hoạt được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như bao bì, y tế, sản xuất nhựa kỹ thuật, ... Các tính chất vật lý quan trọng của 3 loại PLA được trình bày ở bảng 1.1

Bảng 1.1. Tính chất vật lý cơ bản của 3 dạng PLA [3, 4]

Tính chất	PLLA	PDLA	PDLLA
Cấu trúc tinh thể	Bán kết tinh	Kết tinh	Vô định hình
Tỉ trọng (g/cm ³)	1,24 ÷ 1,27	1,24 ÷ 1,27	1,24 ÷ 1,27
Độ bền kéo (MPa)	50 – 70	40 – 60	20 - 40
Độ giãn dài khi đứt (%)	< 10	< 10	100 – 200
Mô đun đàn hồi (GPa)	2,5 – 4	2,5 – 3	1 - 2
Nhiệt độ nóng chảy (T _m , °C)	170 – 180	170 - 180	Có thể thay đổi
Nhiệt độ chuyển thủy tinh (T _g , °C)	55 – 65	55 - 60	50 - 60
Nhiệt độ phân hủy (T _d , °C)	~ 200	~ 200	180 - 200
Khả năng hòa tan	Không tan trong nước, tan tốt trong các dung môi hữu cơ như benzene, chloroform, acetonitrile, tetrahydrofuran (THF), dioxane...		

1.1.2.2. Tính chất hóa học

Tính chất hóa học của PLA quyết định bởi bản chất các nhóm chức và cấu trúc hóa học của nó. Vì vậy PLA có thể tham gia các phản ứng hóa học đặc trưng của các nhóm định chức có trong phân tử của chúng (Hình 1.2).



Hình 1.2. Cấu trúc của PLA

Các loại phản ứng này tuân theo các quy luật của hóa học hữu cơ nói chung, ngoài ra nó còn chịu ảnh hưởng của khối lượng phân tử và sự tồn tại của các nhóm định chức khác nhau có trong phân tử PLA. Ngoài ra, PLA được đánh giá cao về tính tương thích sinh học và an toàn, cho phép sử dụng trong các ứng dụng y sinh như chỉ khâu, cấy ghép, hệ thống truyền dẫn thuốc [3, 6]

1.1.3. Ưu và nhược điểm của PLA

1.1.3.1. Ưu điểm

Khả năng phân hủy sinh học: PLA có khả năng phân hủy hoàn toàn trong môi trường ủ công nghiệp trong khoảng từ 90 đến 180 ngày, tạo ra CO₂ và H₂O thông qua quá trình thủy phân và phân hủy sinh học. Điều này làm cho PLA trở thành một lựa chọn thân thiện với môi trường, có thể thay thế các loại nhựa truyền thống như PET và PE trong các ứng dụng bao bì [4, 6].

Nguồn gốc từ nguyên liệu tái tạo: PLA được sản xuất từ các nguyên liệu tái tạo như tinh bột ngô, sắn, lúa mì. Do đó, nó giảm thiểu sự phụ thuộc vào các nguồn nguyên liệu hóa thạch và giảm lượng khí thải nhà kính trong quá trình sản xuất so với các loại nhựa tổng hợp từ dầu mỏ [4].

Tính tương thích sinh học cao: PLA không gây độc tính và tương thích tốt với các mô sinh học, giúp nó trở thành vật liệu lý tưởng trong y sinh như chỉ khâu, nẹp xương, và hệ thống truyền dẫn thuốc. Khi phân hủy, PLA tạo thành axit lactic - một hợp chất tự nhiên trong cơ thể người, đảm bảo tính an toàn sinh học cao [3, 6].

Tính chất cơ học tốt: PLA có độ bền kéo cao, mô đun đàn hồi tốt, và độ trong suốt cao, phù hợp cho các sản phẩm bao bì và đóng gói. Các tính chất này giúp PLA cạnh tranh với các polymer truyền thống trong một số ứng dụng công nghiệp và tiêu dùng [3, 4].

1.1.3.2. Nhược điểm

Độ bền nhiệt kém: PLA có nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g) thấp (khoảng 50-60°C) và bắt đầu phân hủy ở khoảng 200°C, khiến nó khó gia công trong các ứng dụng đòi hỏi nhiệt độ cao. Điều này cũng hạn chế PLA trong các môi trường có nhiệt độ cao, ví dụ như trong bao bì thực phẩm nóng [3, 4].

Khả năng chịu va đập và độ dẻo dai thấp: PLA có độ giãn dài khi đứt và khả năng chịu va đập thấp hơn so với nhiều loại nhựa truyền thống như PET hoặc PP. PLA dễ bị gãy và giòn trong các ứng dụng yêu cầu độ bền cơ học cao hoặc tính linh hoạt [6].

Dễ bị thủy phân trong môi trường ẩm: PLA dễ bị thủy phân khi tiếp xúc với độ ẩm cao, đặc biệt ở nhiệt độ cao. Điều này làm giảm tuổi thọ của sản phẩm và

giới hạn các ứng dụng lâu dài trong điều kiện ngoài trời hoặc tiếp xúc với nước [3, 4].

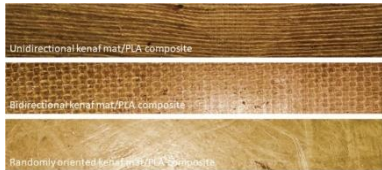

Chi phí sản xuất cao hơn: So với các nhựa tổng hợp từ dầu mỏ như PE, PP, và PS, chi phí sản xuất PLA vẫn cao hơn do quy trình sản xuất phức tạp và yêu cầu nguyên liệu đầu vào đặc thù. Do đó, giá thành của PLA trên thị trường thường cao hơn, làm hạn chế tính cạnh tranh của nó [4].





Khả năng chịu hóa chất kém: PLA không bền với các dung dịch axit mạnh và kiềm, dễ bị phân hủy khi tiếp xúc với môi trường hóa học khắc nghiệt. Điều này hạn chế việc sử dụng PLA trong các ứng dụng đòi hỏi tính kháng hóa chất cao [4, 6].

1.1.4. Ứng dụng của PLA

PLA được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, nhờ ưu điểm phân hủy sinh học, an toàn và thân thiện môi trường, PLA đang dần thay thế nhựa truyền thống trong các ngành bao bì, y sinh, nông nghiệp và công nghệ in 3D. Một số ứng dụng của PLA được trình bày ở bảng 1.2 sau:

Bảng 1.2. Một số ứng dụng của PLA [3, 4, 6]

Lĩnh vực	Ứng dụng chi tiết	Hình ảnh
Vật liệu composit	PLA được sử dụng làm nền cho vật liệu composit, kết hợp với sợi tự nhiên như sợi gai dầu, sợi lanh để tạo ra các sản phẩm composit nhẹ, bền, ứng dụng trong ô tô, hàng không và xây dựng.	
Bao bì và đóng gói	PLA được sử dụng trong sản xuất màng bọc thực phẩm, hộp đựng thức ăn, chai nước và các loại bao bì dùng một lần. Ví dụ: màng bọc thực phẩm và túi nhựa dùng một lần.	

Y sinh học	PLA là vật liệu lý tưởng cho chi khâu tự tiêu, nẹp xương, khung scaffold trong kỹ thuật mô, và hệ thống truyền dẫn thuốc. Trong y sinh, PLA dễ dàng phân hủy thành axit lactic an toàn cho cơ thể.	
In 3D	PLA là một trong các vật liệu in 3D phổ biến nhất, được dùng để tạo mẫu nhanh và in các sản phẩm tiêu dùng như đồ trang trí, phụ kiện và sản phẩm sáng tạo.	
Nông nghiệp	PLA được dùng để sản xuất màng phủ đất, chậu cây phân hủy sinh học và các công cụ nông nghiệp có thể tự phân hủy sau khi sử dụng, giúp giảm thiểu rác thải trong môi trường nông nghiệp.	
Dệt may	PLA cũng được sử dụng trong ngành dệt may để sản xuất sợi sinh học cho các loại vải thân thiện với môi trường, ứng dụng trong quần áo, khăn và đồ trang trí nội thất. Sợi PLA nhẹ, mềm và có khả năng kháng khuẩn tốt.	

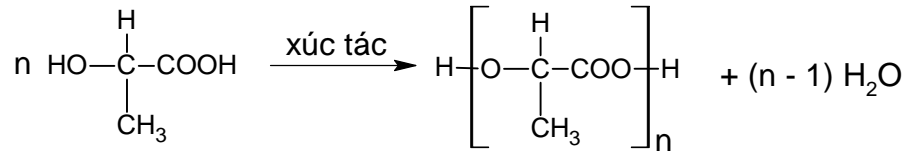
1.1.5. Điều chế

PLA có thể được tổng hợp từ ba phương pháp khác nhau nhưng chủ yếu bằng phương pháp ngưng tụ trực tiếp (polyme hóa) và phương pháp trùng hợp mở vòng lactide [3, 4, 6].

a. Phương pháp ngưng tụ trực tiếp

PLA chủ yếu được tổng hợp bằng phương pháp polymer hóa Lactic acid thành PLA có khối lượng phân tử thấp (vài nghìn đến vài chục nghìn đvC) sau đó tăng phân tử khối bằng các tác nhân kéo dài mạch cho đến khối lượng phân tử mong

muốn. Phương trình polymer hóa bằng phương pháp polymer hóa trực tiếp được thể hiện trong Hình 1.3

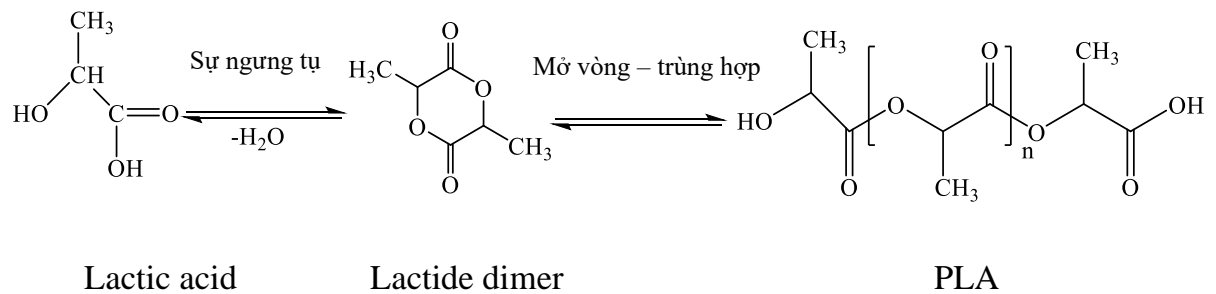


Hình 1.3. Phương trình điều chế PLA bằng phương pháp ngưng tụ trực tiếp [7]

Phương pháp ngưng tụ trực tiếp đơn giản và chi phí thấp nhưng thường không đạt được khối lượng phân tử cao như các phương pháp khác, ảnh hưởng đến tính chất cơ học và giới hạn ứng dụng của PLA trong một số lĩnh vực

b. Phương pháp trùng hợp mở vòng lactide

Phản ứng này trải qua 2 giai đoạn. Đầu tiên, monome axit lactide được trùng ngưng để tạo thành oligome. Sau đó oligome trải qua quá trình đồng thời trùng ngưng và mở vòng tạo thành lactide. Quá trình tạo thành lactide là một trong những giai đoạn quan trọng nhất bởi độ tinh khiết quang học của lactide có ảnh hưởng đến sản phẩm polyme nhận được.



Hình 1.4. Phản ứng trùng hợp của axit lactic [7].

1.2. TỔNG QUAN VỀ SỢI GAI XANH API

1.2.1. Giới thiệu chung về sợi sợi tự nhiên

Sợi tự nhiên là một loại nguồn tái tạo và là một thể hệ gia cố và bổ sung mới cho vật liệu dựa trên polyme. Sự phát triển của vật liệu composit sợi tự nhiên hoặc vật liệu tổng hợp thân thiện với môi trường là một chủ đề nóng gần đây do nhận thức về môi trường ngày càng tăng. Sợi tự nhiên là một trong những vật liệu thành thạo như vậy thay thế vật liệu tổng hợp và các sản phẩm liên quan của nó cho các ứng dụng tiết kiệm năng lượng và trọng lượng ít hơn. Ứng dụng của vật liệu tổng hợp polyme gia cố sợi tự nhiên và nhựa tự nhiên để thay thế vật liệu polyme tổng hợp hoặc vật liệu gia cố sợi thủy tinh hiện có là rất lớn. Các ngành công nghiệp ô tô và máy bay đã và đang tích cực phát triển các loại sợi tự nhiên khác nhau, chủ yếu là sợi gai dầu, lanh và sisal và các hệ thống nhựa sinh học cho các thành phần nội thất của chúng.

Các ứng dụng của sợi tự nhiên đang phát triển trong nhiều lĩnh vực như ô tô, nội thất, đóng gói và xây dựng. Điều này chủ yếu là do những ưu điểm của chúng so với sợi tổng hợp, tức là chi phí thấp, trọng lượng thấp, ít gây hư hại cho thiết bị xử lý, độ hoàn thiện bề mặt của các bộ phận đúc được cải thiện bằng composit, tính chất cơ học tương đối tốt, nguồn tài nguyên dồi dào và có thể tái tạo. Sợi tự nhiên được sử dụng trong các ứng dụng khác nhau như vật liệu xây dựng, ván dăm, tấm cách nhiệt, thức ăn cho người và thức ăn chăn nuôi, mỹ phẩm, thuốc và cho các polyme sinh học và hóa chất tốt khác. Bảng 1 cho thấy sự so sánh giữa sợi tự nhiên và sợi tổng hợp. Bảng 1.1 đại diện cho các loại sợi tự nhiên có tính chất cơ học vừa phải khi so sánh với các loại sợi tổng hợp như thủy tinh, carbon, kevlar, v.v., nhưng nhược điểm chính của sợi tự nhiên là độ nhạy ẩm cao.

Sợi tự nhiên được chiết xuất từ các nguồn tài nguyên tái tạo khác nhau và thường được phân loại dựa trên nguồn gốc thực vật, động vật hoặc khoáng chất của chúng. Xơ thực vật thường được gọi là xơ thực vật và chứa cellulose là thành phần cấu trúc chính của chúng và hemicellulose, lignin (vô định hình), pectin, sáp và tro với lượng thấp như minh họa trong bảng sau đây.

Bảng 1.3. Thành phần hóa học của sợi tự nhiên [8,9]

Loại sợi	Xelulo (%kl)	Lignin (%kl)	Hemixelulo (%kl)	Pectin (%kl)	Wax (%kl)	Góc tiếp xúc sợi tế vi (°)
Đay	61–71,5	12–13	13,6–20,4	0,2	0,5	8,0
Gai xanh	68,6–76,2	0,6–0,7	13,1–16,7	1,9	0,3	7,5
Kenaf	31–39	15–19	21,5			
Xidal	67–78	8,0–11,0	10,0–14,2	10,0	2,0	20,0
Cọ	70–82	5–12	-	-	-	14,0
Henequen	77,6	13,1	4–8	-	-	-
Bông	82,7		5,7	-	0,6	-
Xơ dừa	36–43	41–45	0,15–0,25	3–4	-	41–45

Bảng 1.4. Tính chất cơ học của các sợi tự nhiên [9]

TT	Loại sợi	Độ bền kéo (MPa)	Mô đun đàn hồi (GPa)	Độ bền uốn (MPa)	Khối lượng riêng (g/cm ³)
1	Tre	140-800	11-32	32	0,6-1,1
2	Dừa	500	2,50	58	1,15
3	Xơ dừa	175-220	4-6	6	1,25
4	Bông	287-597	5,5-12,6	43,3	-
5	Gai xanh	345-1500	27,6-80	165	1,4
6	Henequen	430-570	10,1-16,3	95	1,2
7	Đay	393-800	10-30	45	1,3-1,49
8	Kenaf	930	53	74	1,45
9	Cây cọ	377	2,75	24,4	1,03
10	Xidal	400-700	9-38	288,6	1,33
11	Vải	120-174	2,3-3,4	-	1,3
12	Sợi thủy tinh	2000-3500	70	-	-

Nhờ cấu trúc tế bào đặc biệt, sợi cây gai xanh có giá trị mô đun Young và độ bền kéo cao hơn nhiều so với một số loại sợi tự nhiên, chỉ đứng sau sợi kenaf, sợi gai dầu. Nếu xét riêng về mô đun Young, sợi gai thậm chí còn vượt trội hơn cả dây thép và gần bằng sợi thủy tinh. Với đặc tính cơ học cao như vậy, sợi gai xanh có tiềm năng ứng dụng không chỉ trong lĩnh vực dệt may, mà còn có thể thay thế sợi tổng hợp gia cường cho vật liệu polyme, sử dụng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật khác nhau.

1.2.2. Giới thiệu về sợi gai xanh API

Cây gai xanh API là một loại cây thân thảo bán nhiệt đới, được trồng rộng rãi trên thế giới với mục đích lấy sợi, đặc biệt phù hợp với các vùng khí hậu ẩm áp và ẩm ướt. Cây gai xanh API còn được gọi là “cỏ sứ” hoặc “cỏ trắng”, có thể phát triển đến chiều cao 1,5-2 m, và đạt năng suất tốt ở các khu vực có lượng mưa hàng năm khoảng 1000 mmh chất sinh trưởng nhanh và yêu cầu đầu tư chăm sóc thấp,

cây gai xanh đang dần trở thành cây trồng công nghiệp quan trọng trong nhiều lĩnh vực, từ dệt may đến công nghiệp vật liệu [10]



Hình 1.5. Cây gai xanh AP1 và Sợi gai xanh AP1

Tại Việt Nam, cây gai xanh AP1 được trồng và phát triển chủ yếu tại các tỉnh vùng Tây Bắc và khu vực Thanh Hóa. Năm 2017, UBND tỉnh Hòa Bình đã phê duyệt dự án trồng thử nghiệm cây gai xanh AP1 của Công ty CP Đầu tư phát triển sản xuất và Xuất nhập khẩu An Phước, mở rộng mô hình tại các xã, thị trấn thuộc huyện và hỗ trợ người dân chuyển đổi đất trồng cây kém hiệu quả sang trồng cây gai xanh. Tỉnh Sơn La đã mở rộng diện tích trồng cây gai xanh lên hơn 281 ha tại các huyện như Mộc Châu, Vân Hồ, và Mai Sơn, với diện tích cho sản phẩm đạt khoảng 210 ha. Mỗi năm, năng suất cây gai xanh có thể đạt từ 2-3 tấn vỏ khô/ha/năm, mang lại nguồn thu nhập ổn định từ 80-100 triệu đồng/ha/năm cho người dân [11].

Sợi gai xanh AP1 là nguồn nguyên liệu chất lượng cao cho ngành dệt may nhờ đặc tính cơ học và hóa học nổi trội. Các nghiên cứu cho thấy sợi gai xanh có độ bền kéo đứt lên đến 1300 MPa, cao gấp đôi so với sợi tre và đay, và cao gấp 5 lần so với sợi xơ dừa [12]. Mô đun đàn hồi của sợi 60-70 GPa, vượt trội hơn nhiều so với các loại sợi tự nhiên khác, giúp sợi gai xanh có khả năng chịu lực tốt và phù hợp cho các ứng dụng cần tính bền cao [13]. Bên cạnh đó, hàm lượng lignin trong sợi gai xanh thấp hơn so với nhiều loại sợi khác, giúp sợi có màu trắng tự nhiên và mềm hơn, đồng thời giảm chi phí xử lý tẩy trắng trong sản xuất [14].

Nhờ tính chất cơ học cao, sợi thích hợp cho dệt vải mà còn có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm mốc và chống bám bẩn tự nhiên, giúp sản phẩm vải từ sợi gai bền và dễ dàng bảo quản hơn. Những đặc điểm này làm cho sợi gai xanh ngày càng rộng rãi trong ngành dệt may và có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các sản phẩm vải cao cấp.

Tuy nhiên, tiềm năng của sợi gai xanh không chỉ dừng lại ở ngành dệt. Với cấu trúc sợi dài và bền chắc, sợi gai xanh AP1 có thể trở thành vật liệu gia cường tuyệt vời cho các nền polymer, đặc biệt là trong việc chế tạo composit. Các thử nghiệm ban đầu cho thấy nếu được xử lý thích hợp, sợi gai xanh có thể cải thiện

đáng kể tính chất cơ học của các vật liệu nhựa nền, chẳng hạn như tăng độ bền kéo, mô đun đàn hồi và khả năng chịu uốn [15]. Việc phát triển các composit dựa trên PLA (Poly Lactic Acid) hứa hẹn mang lại nhiều ứng dụng trong công nghiệp nhờ vào đặc tính thân thiện với môi trường và khả năng phân hủy sinh học của PLA [16].

Hiện nay, cây gai xanh AP1 đang được các cơ quan và doanh nghiệp Việt Nam phát triển. Điều này không chỉ tạo ra một nguồn nguyên liệu xanh và bền vững mà còn đóng góp vào bảo vệ môi trường và phát triển kinh tế cho các vùng nông thôn tại Việt Nam, đặc biệt là những vùng trồng cây truyền thống có hiệu quả kinh tế thấp.

1.3. Vật liệu composit trên cơ sở PLA với sợi tự nhiên

Vật liệu composit từ polylactic acid (PLA) và sợi tự nhiên là một trong những vật liệu tiên tiến được chú ý hàng đầu hiện nay do tính thân thiện môi trường, khả năng phân hủy sinh học và các đặc tính cơ học ưu việt. PLA là một polymer sinh học được sản xuất từ quá trình lên men của tinh bột ngô hoặc đường mía, với khả năng phân hủy trong môi trường tự nhiên sau một khoảng thời gian nhất định, giúp giảm thiểu tác động của nhựa truyền thống lên môi trường. Khi kết hợp với các sợi tự nhiên như sợi lanh, sợi gai, sợi đay hay sợi tre, vật liệu composit PLA-sợi tự nhiên không chỉ cải thiện độ bền mà còn có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp khác nhau, từ ô tô, xây dựng đến đóng gói. Để tạo ra loại composit này, các phương pháp như ép nóng, ép phun, và ép đùn được áp dụng, tùy vào yêu cầu kỹ thuật và tính chất cơ học mong muốn. Mỗi phương pháp đều có ưu điểm riêng và góp phần tối ưu hóa độ bám dính, độ bền của vật liệu và tính nhất quán trong quá trình sản xuất.

Phương pháp ép nóng là một trong những kỹ thuật được sử dụng phổ biến nhất trong tổng hợp composit PLA-sợi tự nhiên. Với khả năng kiểm soát nhiệt độ và áp suất tốt, ép nóng giúp sợi tự nhiên phân bố đều trong nền PLA mà không ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc của sợi. Nghiên cứu của Li (2020) cho thấy, quá trình ép nóng với sợi lanh đã giúp tăng độ bền kéo của composit lên tới 70 MPa, cao hơn nhiều so với độ bền kéo khoảng 50 MPa của PLA nguyên chất [17, 18]. Phương pháp này còn giúp tăng độ bền uốn và độ cứng của composit, là điều kiện tiên quyết cho các ứng dụng yêu cầu độ bền cao. Đối với các sản phẩm cần độ chính xác cao và sản xuất hàng loạt, ép phun là một phương pháp lý tưởng. Quá trình ép phun giúp giảm thiểu các khoảng trống trong composit và tăng cường độ bám dính giữa sợi tự nhiên và PLA, nhờ đó cải thiện độ bền kéo. Zhang et al. (2019) cho thấy composit PLA-sợi tre chế tạo bằng ép phun đạt độ bền kéo khoảng 65 MPa, cao

hơn so với 55 MPa của PLA không gia cường [17, 18]. Ngoài ra, ép đùn được ứng dụng phổ biến trong việc sản xuất các sản phẩm dạng sợi hoặc dạng tấm mỏng, phù hợp cho các ứng dụng đóng gói và chi tiết nhỏ. Phương pháp này giúp tạo ra bề mặt mịn, đảm bảo độ dẻo và độ bền cần thiết cho vật liệu trong những ứng dụng đặc thù.

Một trong những thách thức lớn trong chế tạo composit PLA-sợi tự nhiên là tính bám dính kém giữa sợi tự nhiên, vốn ưa nước, và nền polymer PLA, có tính kỵ nước. Để khắc phục điều này, các phương pháp xử lý bề mặt sợi tự nhiên như xử lý kiềm, xử lý silane và epoxy đã được triển khai để tăng cường liên kết giữa sợi và PLA. Xử lý kiềm là một phương pháp cơ bản giúp loại bỏ lignin và hemicellulose trên bề mặt sợi, làm giảm độ ưa nước và tăng cường độ bám dính của sợi với nền polymer. John và Thomas (2008) đã tiến hành xử lý kiềm trên sợi sisal và nhận thấy độ bền kéo của composit PLA-sợi sisal tăng khoảng 25%, từ 50 MPa lên 62,5 MPa [18, 19]. Điều này cho thấy rằng, xử lý kiềm là một phương pháp đơn giản nhưng hiệu quả trong việc nâng cao các tính chất cơ học của composit. Xử lý silane là một kỹ thuật cao cấp hơn, giúp tạo ra các liên kết hóa học giữa sợi và PLA, làm tăng cường sự tương tác và độ bền cơ học của vật liệu. Nghiên cứu của Mohanty et al. (2001) đã chỉ ra rằng việc xử lý silane trên sợi đay giúp nâng cao độ bền kéo của composit PLA-sợi đay lên tới 30%, cho thấy vai trò quan trọng của liên kết hóa học trong việc tăng cường tính chất của vật liệu [20]. Ngoài ra, xử lý epoxy cũng được chứng minh là tăng đáng kể độ bền kéo và modun đàn hồi của composit PLA-sợi tự nhiên, từ đó giảm bớt tính giòn của PLA và làm cho vật liệu trở nên bền hơn trong các môi trường có độ ẩm cao, tăng modun đàn hồi lên đến 82% [20].

Nhờ vào sự gia cố của các sợi tự nhiên, composit PLA-sợi tự nhiên không chỉ đạt được độ bền kéo và modun đàn hồi cao hơn nhiều so với PLA nguyên chất mà còn có khả năng chịu lực tốt, là điều kiện lý tưởng cho các ứng dụng kỹ thuật. Ví dụ, các nghiên cứu cho thấy composit PLA-sợi lanh có thể đạt độ bền kéo lên đến 70 MPa và modun đàn hồi 7 GPa, cao hơn đáng kể so với PLA nguyên chất chỉ với khoảng 3 GPa. Sự gia tăng này giúp composit PLA-sợi tự nhiên thích hợp cho các ứng dụng đòi hỏi tính bền và độ cứng cao, như trong công nghiệp ô tô và xây dựng [18]. Đặc biệt, composit này vẫn giữ được khả năng phân hủy sinh học nhờ tính chất tự nhiên của cả PLA và sợi tự nhiên. Nghiên cứu của Huda và cộng sự (2008) cho thấy, composit PLA-sợi kenaf có thể phân hủy hoàn toàn trong đất trong vòng 6 tháng, góp phần giảm thiểu lượng rác thải nhựa không phân hủy và thúc đẩy bảo vệ môi trường [17].

Từ những đặc tính nổi bật về cơ lý và khả năng phân hủy sinh học, composit PLA-sợi tự nhiên đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp. Trong

công nghiệp ô tô, loại composit này được sử dụng để sản xuất các chi tiết nội thất như tấm ốp cửa và bảng điều khiển. Việc ứng dụng composit PLA-sợi tự nhiên giúp giảm trọng lượng tổng thể của xe từ 10–20%, từ đó giảm mức tiêu thụ nhiên liệu và giảm lượng khí thải CO₂, đóng góp vào mục tiêu giảm thiểu tác động của công nghiệp ô tô lên môi trường. Theo nghiên cứu của Mohanty et al. (2005), việc sử dụng composit này đã giúp cải thiện đáng kể hiệu quả kinh tế và môi trường của sản phẩm ô tô [20]. Trong ngành công nghiệp đóng gói, composit PLA-sợi tự nhiên là lựa chọn lý tưởng cho các bao bì phân hủy sinh học, đáp ứng các tiêu chuẩn an toàn thực phẩm và giảm thiểu tác động môi trường sau khi sử dụng. Bao bì từ composit PLA-sợi ngô có khả năng phân hủy hoàn toàn trong môi trường công nghiệp chỉ sau 60 ngày, một đặc điểm đặc biệt hấp dẫn trong bối cảnh các yêu cầu khắt khe về tính bền vững ngày càng gia tăng. Trong ngành xây dựng, composit từ PLA và sợi tự nhiên được ứng dụng làm vật liệu cách nhiệt, cách âm và vật liệu nội thất. Đặc tính nhẹ và khả năng cách nhiệt tốt của composit này giúp giảm nhu cầu năng lượng của các tòa nhà từ 5–10%, phù hợp với các tiêu chuẩn xây dựng bền vững hiện nay. Theo Joshi và cộng sự (2004), việc sử dụng composit PLA-sợi tự nhiên không chỉ giúp giảm tiêu thụ năng lượng mà còn tăng cường độ bền và tuổi thọ của các công trình xây dựng [19, 21].

Nhìn chung, composit PLA-sợi tự nhiên không chỉ là một giải pháp bền vững, thân thiện môi trường mà còn có khả năng thay thế các loại nhựa truyền thống trong nhiều ứng dụng công nghiệp. Việc phát triển các phương pháp chế tạo tiên tiến như ép nóng, ép phun, và xử lý bề mặt sợi tự nhiên đã giúp tối ưu hóa các tính chất cơ lý của composit, đáp ứng nhu cầu về vật liệu xanh trong tương lai. Từ công nghiệp ô tô, đóng gói đến xây dựng, composit từ PLA và sợi tự nhiên có tiềm năng ứng dụng rộng rãi, đóng góp tích cực vào việc bảo vệ môi trường và phát triển bền vững trong bối cảnh biến đổi khí hậu và ô nhiễm nhựa đang ngày càng nghiêm trọng.

1.4. Giới thiệu về chất hóa dẻo

Poly Lactic Acid (PLA) là một polymer sinh học có nhiều tiềm năng ứng dụng nhờ vào tính phân hủy sinh học và khả năng sản xuất từ nguồn tái tạo. Tuy nhiên, PLA có nhược điểm chính là tính giòn và độ dẻo dai kém, gây khó khăn trong các ứng dụng yêu cầu vật liệu linh hoạt và chịu lực tốt. Để khắc phục nhược điểm này, các nhà nghiên cứu đã sử dụng các chất hóa dẻo nhằm tăng cường tính linh hoạt và khả năng biến dạng của PLA [22]. Chất hóa dẻo giúp làm giảm tính giòn của PLA bằng cách giảm sự tương tác mạnh giữa các chuỗi polymer, từ đó cải thiện độ mềm dẻo và độ dai của composit PLA [23].

1.4.1. Chất hóa dẻo từ dầu thực vật epoxy hóa

Một trong những chất hóa dẻo sinh học được sử dụng rộng rãi là các loại dầu thực vật epoxy hóa như dầu tung epoxy hóa (ETO), dầu lanh epoxy hóa (ELO), và các chất lỏng ion epoxy hóa. Dầu thực vật epoxy hóa là một loại chất hóa dẻo thân thiện với môi trường, giúp tăng cường tính tương thích giữa các pha sợi và nền polymer. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng việc bổ sung các loại dầu epoxy hóa với hàm lượng từ 5-15% vào nền PLA giúp cải thiện độ dẻo dai mà không ảnh hưởng nhiều đến các tính chất cơ học chính như độ bền kéo và độ cứng [24].

1.4.2. Chất lỏng ion epoxy hóa và các loại epoxy từ dầu tự nhiên khác

Ngoài các loại dầu thực vật epoxy hóa, chất lỏng ion epoxy hóa cũng đang được nghiên cứu để cải thiện tính chất của composit PLA. Merlini và cộng sự đã nghiên cứu tác động của chất lỏng ion epoxy hóa trong nền PLA, cho thấy khả năng tăng độ bền nhiệt và độ dẻo dai của vật liệu. Các chất lỏng ion epoxy hóa chứa các nhóm epoxy có khả năng tạo liên kết hóa học với chuỗi PLA, từ đó cải thiện độ mềm dẻo và khả năng chịu lực của composit mà không làm tăng đáng kể nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g).

Một nghiên cứu khác trên nền PLA có bổ sung epoxy resin từ các nguồn dầu tự nhiên cũng cho thấy tính chất cơ lý của composit cải thiện rõ rệt. Khi bổ sung khoảng 5% epoxy resin vào PLA, composit đạt độ bền kéo và độ dai cao hơn, đồng thời có độ linh hoạt tốt hơn [26]. Điều này được lý giải là nhờ vào khả năng tạo mạng lưới liên kết của các nhóm epoxy với nền PLA, giúp tăng cường độ kết dính giữa các pha trong composit, từ đó tối ưu hóa các đặc tính cơ học của vật liệu.

1.4.3. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo đến khả năng chịu nhiệt, phân hủy sinh học và tính chất cơ lý của vật liệu composit PLA/sợi thực vật

Các loại dầu thực vật epoxy hóa và chất lỏng ion epoxy hóa không chỉ cải thiện tính dẻo dai mà còn tăng cường độ bền nhiệt cho composit PLA/sợi thực vật. Với các loại dầu epoxy hóa, composit PLA đạt khả năng chịu nhiệt tốt hơn, hạn chế biến dạng và mất cấu trúc trong các điều kiện nhiệt độ cao [25]. Trong các ứng dụng yêu cầu tính chịu nhiệt như bao bì thực phẩm và thiết bị y sinh, tính ổn định nhiệt của composit là một yếu tố quan trọng, và chất hóa dẻo từ dầu thực vật epoxy hóa đáp ứng được yêu cầu này nhờ tính chất bền nhiệt tốt. Bên cạnh đó, chất hóa dẻo từ dầu thực vật epoxy hóa cũng không ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng phân hủy sinh học của composit PLA/sợi thực vật. Các thí nghiệm phân hủy trong đất cho thấy composit chứa dầu epoxy hóa vẫn có khả năng phân hủy tự nhiên trong thời gian 6 tháng mà không gây tác động tiêu cực đến môi trường [27, 28]. Điều này

làm cho compozit trở thành lựa chọn hấp dẫn trong các ứng dụng cần tính thân thiện với môi trường và khả năng tái tạo tự nhiên. Ảnh hưởng của chất hóa dẻo dầu thực vật epoxy hóa đến khả năng chịu nhiệt và phân hủy sinh học của compozit PLA/sợi thực vật được trình bày ở Bảng 1.5.

Bảng 1.5. Ảnh hưởng của dầu thực vật epoxy hóa đến khả năng chịu nhiệt và phân hủy sinh học của compozit PLA/sợi thực vật [5, 24, 25, 26, 28]

Loại chất hóa dẻo	nhiệt độ chuyển thủy tinh của compozit (T _g , °C)	nhiệt độ nóng chảy của compozit (T _m , °C)	Tác động đến T _g	Tác động đến T _m
Dầu tung epoxy hóa (ETO)	~55	~150	Giảm nhẹ T _g , tăng độ mềm dẻo của compozit	Không làm thay đổi đáng kể T _m của PLA
Dầu lanh epoxy hóa (ELO)	~54	~149	Giảm T _g , giúp compozit dẻo dai hơn ở nhiệt độ thấp	Không ảnh hưởng lớn đến T _m
Chất lỏng ion epoxy hóa (Ionic Liquid)	~52	~148	Giảm đáng kể T _g , tăng tính linh hoạt của compozit	Ổn định T _m , không ảnh hưởng lớn
Epoxy resin từ dầu tự nhiên khác	~53	~151	Giảm T _g , tăng khả năng chịu uốn dẻo	Có thể làm tăng nhẹ T _m tùy vào tỷ lệ bổ sung epoxy

Các tính chất cơ lý như độ bền kéo, mô đun kéo và độ giãn dài khi đứt cho thấy rõ sự cải thiện đáng kể về độ dẻo dai và khả năng chịu lực của compozit so với PLA. Trong khi PLA nguyên bản có tính giòn cao và dễ gãy khi chịu lực tác động lớn, các compozit chứa chất hóa dẻo thể hiện tính linh hoạt vượt trội, giảm thiểu độ giòn và tăng khả năng chịu uốn dẻo, phù hợp hơn cho các ứng dụng đòi hỏi tính chịu lực cao và bền dẻo. So sánh các tính chất cơ học của PLA với compozit PLA/sợi thực vật có bổ sung chất hóa dẻo từ các loại dầu thực vật epoxy hóa khác nhau được trình bày ở Bảng 1.6 .

Bảng 1.6. Tính chất cơ học của PLA và vật liệu composit PLA/sợi thực vật/dầu thực vật epoxy hóa [5, 25, 26, 28]

Loại vật liệu	Độ bền kéo (MPa)	Mô đun kéo (GPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Tác động so với PLA nguyên bản
PLA nguyên bản	~50-55	~3,5	~4-7	Có tính giòn cao, độ dẻo dai kém, dễ gãy khi chịu lực tác động lớn
PLA + Dầu tung epoxy hóa (ETO)	~55-60	~2,5	~10-15	Tăng nhẹ độ bền kéo, giảm mô đun kéo, tăng độ dẻo dai đáng kể
PLA + Dầu lanh epoxy hóa (ELO)	~50-58	~2,3	~12-16	Tăng độ dẻo dai và khả năng chịu uốn dẻo, giảm độ giòn
PLA + Chất lỏng ion epoxy hóa (Ionic Liquid)	~52-57	~2,4	~14-18	Cải thiện đáng kể độ dẻo dai, giảm Tg và tăng tính linh hoạt
PLA + Epoxy resin từ dầu tự nhiên khác	~53-60	~2,6	~10-14	Tăng khả năng chịu lực, thích hợp cho ứng dụng đòi hỏi độ bền cao

1.5. Tình hình nghiên cứu

1.5.1. Tình hình nghiên cứu nước ngoài

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu vật liệu composit PLA/sợi thực vật có bổ sung chất hóa dẻo là dầu thực vật epoxy hóa đang thu hút sự quan tâm lớn từ cộng đồng khoa học toàn cầu. PLA, một polymer sinh học được sản xuất từ các nguồn tái tạo, có ưu điểm là thân thiện với môi trường và khả năng phân hủy sinh học cao. Tuy nhiên, hạn chế lớn của PLA là tính giòn và độ bền nhiệt kém, làm giảm khả năng ứng dụng của nó trong các ngành công nghiệp cần độ bền cơ học cao [5]. Để khắc phục nhược điểm này, các nhà nghiên cứu đã tập trung vào việc kết hợp PLA với các sợi tự nhiên như sợi lanh, gai dầu, đay nhằm tăng cường độ bền cơ học và khả năng chịu lực. Sợi thực vật không chỉ có tính chất cơ học tốt mà còn dễ phân hủy và giá thành thấp, giúp giảm chi phí và tăng tính bền vững của vật liệu composit [29]

Đặc biệt, việc bổ sung chất hóa dẻo từ dầu thực vật epoxy hóa như dầu tung, dầu lanh hoặc các chất lỏng ion epoxy hóa đã cho thấy hiệu quả cải thiện tính linh hoạt và độ dẻo dai của composit PLA/sợi tự nhiên. Dầu thực vật epoxy hóa giúp giảm độ giòn của PLA mà không ảnh hưởng nhiều đến tính chất cơ học chính như độ bền kéo và mô đun kéo [22, 25]. Trong nghiên cứu của Merlini và cộng sự, khi bổ sung chất lỏng ion epoxy hóa vào PLA với hàm lượng 5%, composit đạt độ bền nhiệt cao hơn đáng kể, đồng thời giữ được độ dẻo dai tốt trong các điều kiện môi trường nhiệt độ cao. Điều này chứng tỏ loại chất hóa dẻo này có khả năng giúp composit duy trì cấu trúc ổn định ở nhiệt độ cao, từ đó mở ra tiềm năng ứng dụng trong ngành bao bì và thiết bị y tế [5].

Ngoài ra, nghiên cứu về composit PLA với sợi gai dầu và dầu lanh epoxy hóa cho thấy sự gia tăng đáng kể về độ bền kéo và khả năng chịu lực. Đặc biệt, khi sợi gai dầu được xử lý kiềm trước khi kết hợp với PLA, composit có độ bền kéo cao hơn PLA nguyên bản đến 30%, đồng thời độ dẻo dai cũng tăng rõ rệt nhờ sự tương tác chặt chẽ giữa sợi và nền polymer [23]. Các nghiên cứu về khả năng phân hủy sinh học của composit PLA/sợi thực vật bổ sung dầu thực vật epoxy hóa cũng cho kết quả khả quan. Trong thí nghiệm chôn lấp đất kéo dài 6 tháng, composit PLA/bột rơm rạ bổ sung dầu epoxy hóa có sự phân hủy tự nhiên với tỷ lệ giảm khối lượng đáng kể, chứng tỏ vật liệu có khả năng phân hủy tốt mà không gây tác động tiêu cực đến môi trường [26, 27].

Những kết quả nghiên cứu trên đã góp phần thúc đẩy sự phát triển của composit PLA/sợi tự nhiên với chất hóa dẻo từ dầu thực vật epoxy hóa, giúp mở rộng tiềm năng ứng dụng của PLA trong các ngành công nghiệp hiện đại. Đồng thời, vật liệu này còn đáp ứng được các tiêu chí bảo vệ môi trường, phù hợp với xu hướng phát triển bền vững trong sản xuất và tiêu dùng.

1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước

Nghiên cứu về PLA tại Việt Nam đã tập trung vào việc phát triển các phương pháp chế tạo từ nguồn nguyên liệu tái tạo sẵn có, cùng với đánh giá các tính chất cơ lý của vật liệu nhằm tối ưu hóa cho các ứng dụng công nghiệp và y sinh. PLA, một polymer sinh học có nguồn gốc từ axit lactic, được tổng hợp qua quá trình lên men từ các carbohydrate tái tạo như ngô, mía, và phế liệu nông lâm nghiệp. Một trong những hướng đi tiên phong là sử dụng phế liệu nông lâm nghiệp chứa cellulose và hemicellulose để sản xuất axit lactic thông qua các quá trình xử lý nguyên liệu lignocellulose, thu đường, và lên men [30]. Phương pháp này không chỉ cung cấp nguồn nguyên liệu dồi dào mà còn góp phần vào việc giảm thiểu ô nhiễm từ phế liệu, đặc biệt là trong bối cảnh Việt Nam có tiềm năng phát triển nông nghiệp lớn.

Bên cạnh nguồn phế liệu, các nghiên cứu khác còn khai thác các nguồn nguyên liệu độc đáo như dịch nhựa từ cây dừa nước (*Nypa fruticans*) tại Kiên Giang. Dịch nhựa này chứa carbohydrate có thể được lên men bằng các chủng vi khuẩn như *Lactobacillus plantarum* và *Lactobacillus acidophilus* để tạo axit lactic, sau đó trùng hợp thành PLA. Đây là một giải pháp sáng tạo, tận dụng tối đa các nguồn tài nguyên bản địa và thúc đẩy nền kinh tế sinh học [31]. Ngoài ra, phương pháp trùng hợp mở vòng lactide với xúc tác SnCl_2 và p-xylene cũng được áp dụng rộng rãi, tạo ra poly(D,L-lactic acid) (PDLLA) với trọng lượng phân tử cao và độ tinh khiết tốt, thích hợp cho các ứng dụng cần độ bền cơ học cao [32].

Cấu trúc phân tử của PLA đóng vai trò quan trọng trong việc xác định các tính chất cơ lý của vật liệu. PLA tồn tại ở các dạng đồng phân L- và D-, hoặc hỗn hợp racemic DL, với tỷ lệ đồng phân quyết định mức độ tinh thể hóa của vật liệu. PLA tinh thể có độ bền cơ học và khả năng chịu nhiệt cao, trong khi PLA vô định hình có tính linh hoạt cao hơn và dễ dàng phân hủy sinh học hơn. Các nghiên cứu tại Việt Nam đã tập trung điều chỉnh tỷ lệ đồng phân này nhằm đạt được cấu trúc phù hợp cho từng ứng dụng, từ y tế đến bao bì phân hủy sinh học [33]. Việc kiểm soát cấu trúc tinh thể cho phép tối ưu hóa tính chất vật liệu, giúp tăng cường tính bền cơ học mà vẫn đảm bảo khả năng phân hủy sinh học – yếu tố quan trọng cho các ứng dụng thân thiện môi trường.

Một nghiên cứu khác của Nguyễn Văn Khôi và cộng sự cho thấy việc sử dụng dầu tung epoxy hóa trong composit PLA với bột giấy đã cải thiện rõ rệt các tính chất cơ học của composit [24]. Khi hàm lượng dầu tung epoxy hóa đạt khoảng 10%, composit đạt được độ bền kéo cao nhất (~58 MPa), đồng thời tăng cường độ dẻo dai và khả năng chịu uốn dẻo. Điều này được lý giải do khả năng tương tác hóa học tốt giữa các nhóm epoxy trên dầu tung và các nhóm chức năng của PLA và sợi, giúp tối ưu hóa sự phân tán và bám dính giữa các pha vật liệu [24, 26].

PLA sở hữu các tính chất cơ lý đặc trưng như độ bền kéo cao, dao động từ 50 đến 70 MPa, tương đương với các loại nhựa truyền thống như PET nhưng dễ bị giòn. Để cải thiện, các nhà khoa học đã kết hợp PLA với nanochitosan, tạo thành vật liệu tổ hợp nanochitosan/PLA có độ bền và tính linh hoạt vượt trội. Nghiên cứu cho thấy sự kết hợp này không chỉ tăng cường độ bền cơ học mà còn tạo ra tính tương thích sinh học tốt hơn, mở rộng phạm vi ứng dụng của PLA trong các sản phẩm cần tính dẻo dai như thiết bị y tế và bao bì thực phẩm [34].

PLA còn có khả năng phân hủy sinh học cao, phù hợp cho các ứng dụng trong bao bì và sản phẩm dùng một lần. Một nghiên cứu tại Việt Nam đã thử nghiệm khả năng phân hủy của PLA bằng cách sử dụng một số chủng vi sinh vật

bản địa và cho thấy PLA có thể phân hủy hoàn toàn dưới tác động của vi sinh vật trong điều kiện phù hợp, giúp giảm thiểu tác động môi trường. Khả năng tương thích sinh học cao của PLA cũng là lý do chính giúp vật liệu này được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực y tế. Nghiên cứu gần đây đã thử nghiệm kết hợp PLA với chất kháng khuẩn nisin để tạo thành màng PLA có khả năng kháng khuẩn, giúp ngăn ngừa sự phát triển của vi khuẩn, ứng dụng trong bao bì thực phẩm và vật liệu y tế.

Nói chung, nghiên cứu và phát triển PLA tại Việt Nam đã đạt được những thành tựu đáng khích lệ, đặc biệt trong việc chế tạo và tối ưu hóa tính chất cơ lý của vật liệu để phù hợp với yêu cầu ứng dụng trong y tế, bao bì, và các sản phẩm tiêu dùng. Những nghiên cứu này đã góp phần xây dựng một nền tảng khoa học và công nghệ bền vững cho các vật liệu sinh học trong nước.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. HÓA CHẤT

Nhựa nền: Hạt PLA có T_m ở 155-165 °C, tỷ trọng 1,24, MFI 10-30 g/10 phút/190 °C/2,16 kg, Mn là 110 KDa và $M_w/M_n = 1,7$, Nature Works LLC (Hoa Kỳ) với tên thương mại là Nature Works@PLA polyme 2002D.

Sợi gai xanh AP1 được thu gom tại tiểu khu Bó Bun, thị trấn Nông trường, huyện Mộc Châu, tỉnh Sơn La.

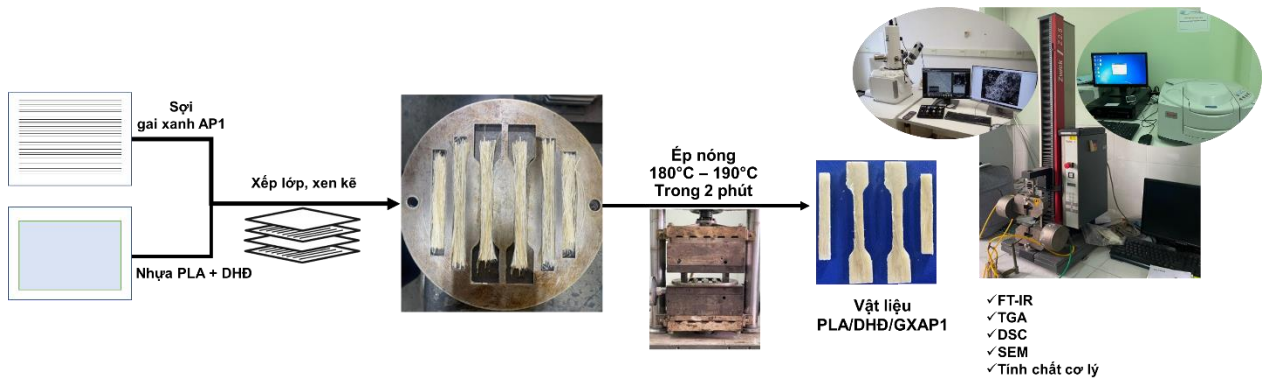
Dầu hạt đen (DHD) được tách từ hạt cây đen ở vùng Tây Bắc, Việt Nam, bằng phương pháp trích ly tại Phòng Vật liệu cao su và dầu nhựa thiên nhiên, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, có hàm lượng nhóm epoxy 3 mol/ mol dầu.

Các hóa chất khác gồm có Natri hydroxit (Trung Quốc), Hydroperoxide (H_2O_2 50%, Trung Quốc).

2.2. Chế tạo vật liệu

Vật liệu composit PLA được chế tạo bằng việc sử dụng máy ép thủy lực gia nhiệt ở nhiệt độ từ 160 °C đến 170 °C, sau khi nhựa PLA dạng hạt nóng chảy hoàn toàn thì thu được màng nhựa PLA. Phương pháp này được áp dụng tương tự trong chế tạo vật liệu PLA/DHD khi hạt nhựa PLA được tẩm dầu trước khi cho vào máy ép Toyoseiki.

Vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1 được chế tạo theo sơ đồ Hình 2.1 sau:



Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1

Sợi gai xanh được cắt thành các đoạn dài 10mm sau đó đưa vào khuôn. Sắp xếp sợi theo một hướng cố định và xen kẽ với các lớp màng nhựa PLA hoặc PLA/DHD được cắt thành các tấm chữ nhật có kích thước 100mm x 12mm. Quá trình ép nóng được thực hiện trong khuôn đặt trên máy ép Toyoseiki với nhiệt độ 165°C, 175°C, 185 °C áp suất 75Mpa, độ dày khuôn ép 2mm và thời gian 2 phút.

Bảng 2.1. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu chế tạo vật liệu composit PLA/GXAP1

Kí hiệu	Tỷ lệ các hợp phần theo khối lượng (%)		Điều kiện chế tạo	
	PLA	GXAP1	Nhiệt độ (°C)	Lực ép (MPa)
PLA/GXAP1.30	70	30	165	75
PLA/GXAP1.30			175	75
PLA/GXAP1.30			185	75
PLA/GXAP1.10	90	10	175	75
PLA/GXAP1.20	80	20		
PLA/GXAP1.30	70	30		
PLA/GXAP1.40	60	40		
PLA/GXAP1.30	70	30	175	50
PLA/GXAP1.30				75
PLA/GXAP1.30				90

Bảng 2.2. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu chế tạo vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1 với hàm lượng DHD khác nhau

Ký hiệu	Tỷ lệ các hợp phần theo khối lượng (%)		
	PLA	DHD	GXAP1
PLA/DHCDD2.5/GXAP1.30	70	2,5	30
PLA/DHCDD5.0/GXAP1.30	70	5,0	30
PLA/DHCDD7.5/GXAP1.30	70	7,5	30
PLA/DHCDD10/GXAP1.30	70	10	30

Bảng 2.3. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu và điều kiện chế tạo vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1 với lực ép khác nhau

Ký hiệu	Tỷ lệ thành phần nguyên liệu (%)			Điều kiện chế tạo	
	PLA	DHD	GXAP1	Nhiệt độ	Lực ép
PLA.E4.165.30	70	4	30	165	30
PLA.E5.170.40	70	5	30	170	30
PLA.E5.175.40	70	5	30	175	40
PLA.E6.175.30	70	6	30	175	30

PLA.E4.175.30	70	4	30	175	30
PLA.E5.170.30	70	5	30	170	30
PLA.E6.170.40	70	6	30	170	40
PLA.E5.175.20	70	5	30	175	20
PLA.E5.165.40	70	5	30	165	40
PLA.E5.170.30	70	5	30	170	30
PLA.E5.165.20	70	5	30	165	20
PLA.E6.170.20	70	6	30	170	20
PLA.E5.170.30	70	5	30	170	30
PLA.E5.170.30	70	5	30	170	30
PLA.E4.170.40	70	4	30	170	40

Các mẫu sau khi chế tạo được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ trước khi tiến hành đánh giá các tính chất. Thành phần và kí hiệu các mẫu được thể hiện trong Bảng

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Các phương pháp phân hóa lý hiện đại.

2.3.1.1. Phổ hồng ngoại (FTIR)

Phương pháp phổ hồng ngoại dùng để xác định cấu trúc của vật liệu, đặc biệt là sự có mặt của các nhóm chức trong vật liệu. Phổ FT-IR được thực hiện trên máy hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier Nicolet iS10, Thermo Scientific – Mỹ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 3-10). Mỗi mẫu được quét 32 lần trong dải bước sóng từ 400 – 4000 cm^{-1} , độ phân giải 4 cm^{-1}



Hình 2.2. Máy đo phổ hồng ngoại

2.3.1.2. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) là một kỹ thuật phân tích trong đó khối lượng của một mẫu thử được theo dõi như một hàm của nhiệt độ hoặc thời gian. Trong quá trình này, mẫu thử phải chịu một chương trình nhiệt độ được kiểm soát trong một môi trường được kiểm soát. Kỹ thuật này được sử dụng để xác định độ bền nhiệt của vật liệu và phần nhỏ của các thành phần dễ bay hơi. Nói cách khác, kỹ thuật phân tích nhiệt trọng lượng là một kỹ thuật trong đó trọng lượng của một vật liệu tăng hoặc giảm khi nó được nung nóng.

Phương pháp TGA đóng vai trò như một công cụ rất hữu ích để hiểu các hiện tượng nhiệt liên quan đến vật liệu nano và vật liệu tổng hợp polymer khi bị nung nóng trong các điều kiện nhiệt độ và tốc độ gia nhiệt định trước.

Phân tích nhiệt khối lượng (TGA) của sợi và vật liệu được xác định trên thiết bị TG209F1 của hãng NETZSCH của Đức (hình 3-11) với nhiệt độ đo từ 30°C tới 700°C, tốc độ nâng nhiệt 10°C /phút, trong điều kiện nitơ với tốc độ dòng 10 cm³/phút.



Hình 2.3. Thiết bị đo TGA

2.3.1.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

Hình thái cấu trúc (SEM) đặc trưng bề mặt và vật liệu được xác định trên kính hiển vi điện tử quét JSM. 6510LV của hãng Jeol, Nhật Bản (hình 3-12) với các độ phóng đại khác nhau, tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

SEM hoạt động bằng cách sử dụng một đầu dò là chùm điện tử năng lượng cao hội tụ để tạo ra nhiều loại tín hiệu trên bề mặt của mẫu vật rắn. Các tín hiệu xuất phát từ các tương tác điện tử-mẫu tiết lộ thông tin về mẫu bao gồm hình thái bên ngoài (kết cấu), thành phần hóa học, cấu trúc tinh thể và hướng của vật liệu tạo nên mẫu. Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra, sự tạo ảnh

trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này.



Hình 2.4. Thiết bị đo SEM

2.3.2. Xác định độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt, modul đàn hồi.

Tính chất cơ học của vật liệu được thể hiện qua một số thông số như độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt, modul đàn hồi. Xác định tính chất cơ lí của mẫu được thực hiện trên thiết bị đa năng Zwick Z2.5 (CHLBĐức) ở nhiệt độ phòng với tốc độ kéo 25 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.2.1. Độ bền kéo đứt

Độ bền kéo đứt là giá trị lực kéo giới hạn cho đến khi vật liệu bị đứt và được biểu thị bằng ứng suất kéo đứt.

Độ bền kéo đứt được xác định theo công thức:

$$\sigma_k = \frac{F}{S}$$

Trong đó: σ_k : ứng suất kéo đứt (Pa).

F: lực kéo khi đứt (N).

S: tiết diện ngang ban đầu của mẫu (m²).

2.3.2.2. Độ giãn dài khi đứt

Độ giãn dài khi đứt biểu thị tính dẻo của vật liệu, là phần trăm giãn dài của lớp phủ khi chịu tác dụng của lực kéo. Trong nghiên cứu này, độ giãn dài khi đứt phụ thuộc vào thành phần cấu tạo của lớp phủ epoxy dầu hạt đen.

Độ giãn dài khi đứt của lớp phủ được xác định theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{l_b - l_0}{l_0} \cdot 100$$

Trong đó: ε : % dãn dài của mẫu.

l_0 : chiều dài ban đầu của mẫu (cm).

l_b : chiều dài của mẫu tại thời điểm mẫu đứt (cm).

2.3.2.3. Mô đun đàn hồi

Mô đun đàn hồi là đại lượng đặc trưng cho độ cứng. Vật liệu có mô đun đàn hồi càng cao thì có độ cứng càng lớn.

Nguyên lý hoạt động của thiết bị: mẫu được cắt theo tiêu chuẩn, kẹp vào kim kẹp trên máy, sau đó quá trình đo được tiến hành để xác định modul đàn hồi.



Hình 2.5. Máy xác định tính chất cơ học Zwick Z2.5

2.3.2.4. Phương pháp xác định độ chịu môi trường và độ hút nước

Sự thay đổi khối lượng trong môi trường: Mẫu vật liệu với kích thước (10×10×0,4 mm) được sấy khô, cân và ngâm vào trong các ống nghiệm có chứa 2 ml dung dịch các môi trường pH 6, pH 7 và pH 8. Bình được đậy kín bằng nắp và giữ ở nhiệt độ phòng với môi trường pH khác nhau. Theo từng khoảng thời gian, mẫu lấy ra khỏi bình được rửa bằng nước cất và etanol sau đó được sấy khô và cân khối lượng mẫu còn lại. % khối lượng PLA còn lại trong composit được xác định theo công thức:

$$\% \text{ khối lượng PLA còn lại} = \frac{f_{PLA} \cdot m_o - (m_o - m_t)}{f_{PLA} \cdot m_o} \cdot 100$$

Trong đó: f_{PLA} là phần khối lượng PLA trong mẫu ban đầu

m_o là khối lượng mẫu ban đầu Khối lượng vật liệu đã hút nước

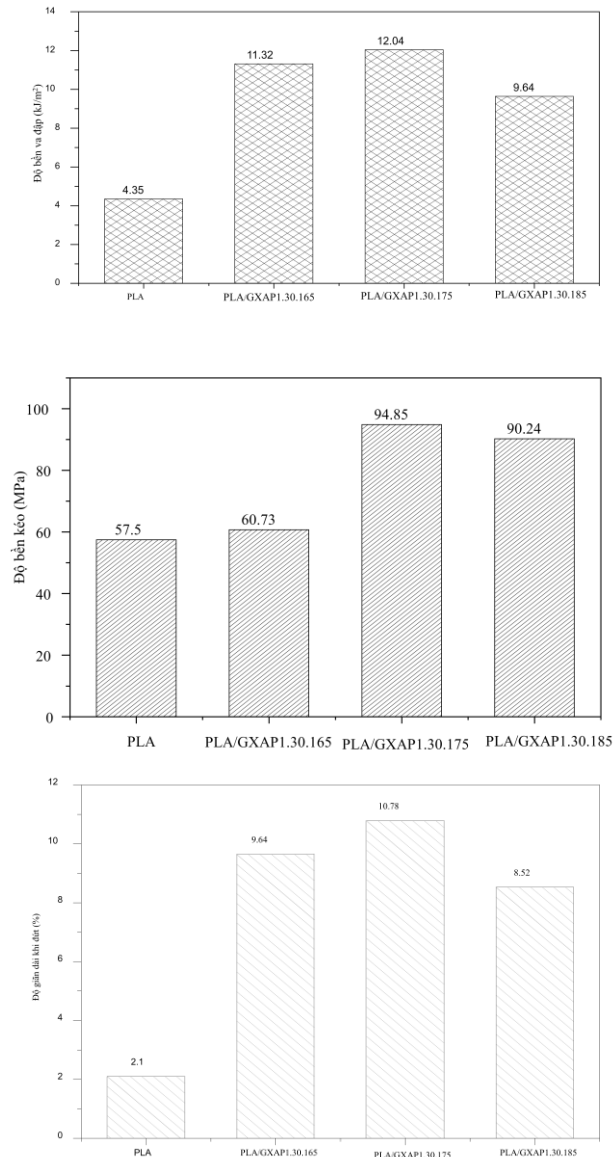
m_t là khối lượng mẫu còn lại sau từng khoảng thời gian ngâm

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu compozit PLA/GXAP1

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu

Tính chất cơ lý của vật liệu compozit PLA/GXAP1 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trong Hình 3.1.



Hình 3.1. Tính chất cơ lý của vật liệu compozit PLA/GXAP1 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau độ bền kéo, độ bền va đập và độ giãn dài khi đứt

Từ Hình 3.1 cho thấy, độ bền kéo của vật liệu compozit tăng lên đáng kể khi tăng nhiệt độ chế tạo từ 165°C lên 175°C (từ 60,73 MPa lên 94,85 MPa). Tuy nhiên, khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 185°C, độ bền kéo giảm nhẹ xuống 90,24 MPa. Điều này chứng tỏ ở nhiệt độ chế tạo 175°C có thể giúp tăng cường sự kết dính giữa

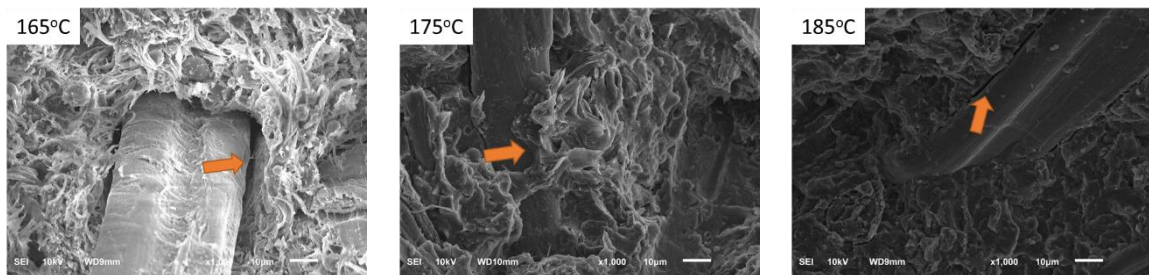
sợi và ma trận, dẫn đến độ bền kéo cao nhất. Tuy nhiên, ở 185°C, độ bền kéo giảm do khả năng phân hủy nhiệt của PLA, vật liệu mất sự ổn định cấu trúc.

Độ bền va đập cũng có sự gia tăng rõ rệt từ 4,35 J/m² (đối với PLA nguyên chất) lên 12,04 J/m² (đối với PLA/GXAP1.175), cho thấy sự gia cường đáng kể nhờ sợi gai xanh. Mặc dù độ bền va đập tại 185°C giảm còn 9,64 J/m², vẫn cho thấy sự cải thiện so với PLA nguyên chất. Kết quả này được giải thích do sợi gai xanh AP1 giúp cải thiện khả năng hấp thụ năng lượng va chạm. Khi nhiệt độ tăng, các liên kết giữa sợi và ma trận cũng được cải thiện, giúp phân tán năng lượng va đập hiệu quả hơn. Tuy nhiên, khi nhiệt độ lên cao, độ bền va đập giảm do sự mất ổn định của cấu trúc.

Độ giãn dài khi đứt cũng cho thấy sự cải thiện rõ rệt khi có mặt của sợi gai xanh, từ 2.1% (PLA) lên 10,78% (PLA/GXAP1.175). Điều này cho thấy sợi gai xanh cung cấp khả năng biến dạng tốt hơn cho vật liệu, cho phép nó chịu được các lực tác động mà không bị đứt. Sự kết hợp giữa sợi và ma trận PLA tạo ra một hệ thống với khả năng hấp thụ năng lượng tốt hơn, dẫn đến độ giãn dài cao hơn. Nhiệt độ tối ưu 175°C cũng cho phép cải thiện tính chất này, nhưng ở nhiệt độ 185°C, cấu trúc có thể bắt đầu bị phân hủy, dẫn đến giảm độ giãn dài.

Từ các dữ liệu trên, có thể kết luận rằng nhiệt độ chế tạo có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ lý của vật liệu compozit PLA/sợi gai xanh AP1. Nhiệt độ chế tạo vật liệu compozit thích hợp là 175°C được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc bề mặt và tính bám dính của sợi gai xanh AP1 trong nền PLA được phân tích qua ảnh SEM được trình bày ở Hình 3.2.



Hình 3.2. Ảnh SEM của các mẫu compozit PLA/GXAP1 ở các nhiệt độ khác nhau

Từ Hình 3.2 cho thấy, ở nhiệt độ 165°C, bề mặt giữa sợi gai xanh AP1 với nền nhựa PLA có các lỗ hổng xuất hiện, cấu trúc nhựa nền kém đồng nhất chứng tỏ ở nhiệt độ này sự tương hợp chưa hiệu quả các thành phần. Kết quả này có thể ở nhiệt độ thấp 165°C nhựa PLA có thể chưa hoàn toàn chảy dẻo tạo ra được cấu trúc đồng nhất, dẫn đến tương tác kém với sợi. Ở nhiệt độ 175°C, ảnh SEM cho thấy bề mặt compozit có cấu trúc đồng nhất, các sợi gai xanh AP1 được bao phủ tốt bởi nhựa nền PLA, ít có lỗ và cấu trúc vật liệu compozit đồng nhất. Tại nhiệt độ 185°C, cấu trúc compozit bị phá vỡ đáng kể, với lỗ hổng xuất hiện, sợi bị tách rời khỏi nền

PLA. Kết quả này là do ở nhiệt độ 185°C đã gây ra sự phân hủy PLA và làm giảm tính bám dính giữa sợi và nền polymer, làm suy giảm mạnh tính chất cơ học và độ bền của composit. Kết quả SEM cho thấy nhiệt độ 175°C là phù hợp nhất cho chế tạo vật liệu composit PLA/GXAP1 trong các nghiên cứu tiếp theo, với cấu trúc bề mặt đồng nhất và tính bám dính tối ưu giữa sợi và nền.

3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của lực ép đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu

Ảnh hưởng của lực ép đến tính chất cơ lý của vật liệu composit PLA/GXAP1 được trình bày ở Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Tính chất cơ lý của vật liệu với lực ép khác nhau

Kí hiệu	Tỉ lệ các hợp phần theo khối lượng (%)		Điều kiện chế tạo		Tính chất cơ lý		
	PLA	GXAP1	Nhiệt độ (°C)	Lực ép (MPa)	độ bền kéo (MPa)	độ bền va đập (kJ/m ²)	độ giãn dài khi đứt (%)
PLA	100	0	175	75	57,50 ± 0,48	4,35 ± 0,06	2,10 ± 0,04
PLA/GXAP1.50	70	30	175	50	76,91 ± 0,33	9,56 ± 0,31	9,74 ± 0,44
PLA/GXAP1.75				75	93,98 ± 0,35	11,87 ± 0,29	10,93 ± 0,25
PLA/GXAP1.90				90	88,75 ± 0,32	10,48 ± 0,22	8,84 ± 0,41

Từ kết quả Bảng 3.1 cho thấy, độ bền kéo của vật liệu PLA/GXAP1.50 đạt 76,91 MPa với lực ép 50 MPa, tăng lên 93,98 MPa khi lực ép tăng lên 75 MPa, trước khi giảm xuống 88,75 MPa ở lực ép 90 MPa. Tăng lực ép thường dẫn đến tăng cường liên kết giữa sợi gai xanh AP1 và ma trận PLA, nhờ đó cải thiện độ bền kéo. Khi lực ép đạt 75 MPa, sự liên kết giữa các thành phần đạt mức tối ưu, làm tăng độ bền kéo đến mức cao nhất. Tuy nhiên, khi lực ép tiếp tục tăng lên 90 MPa, có thể có hiện tượng nén quá mức làm cho vật liệu trở nên quá cứng và dễ bị phá hủy cấu trúc bên trong, dẫn đến giảm khả năng chịu lực.

Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng độ bền va đập của vật liệu copozit tăng từ 9,56 J/m² (với lực ép 50 MPa) lên 11,87 J/m² (với lực ép 75 MPa), nhưng lại giảm xuống 10,48 J/m² khi lực ép tăng lên 90 MPa. Sự gia tăng độ bền va đập khi lực ép

là 75 MPa cho thấy rằng vật liệu có khả năng hấp thụ năng lượng va chạm tốt hơn nhờ vào việc tối ưu hóa tương tác giữa sợi và ma trận. Khi lực ép tăng lên tới 90 MPa, độ bền va đập của vật liệu compozit giảm do cấu trúc vật liệu có thể mất đi tính dẻo dai cần thiết để hấp thụ năng lượng, dẫn đến giảm khả năng chịu va đập.

Độ giãn dài khi đứt là một tính chất khác phản ánh khả năng biến dạng của vật liệu. Độ giãn dài khi đứt của PLA/GXAP1.50 là 9,74%, tăng lên 10,93% khi lực ép là 75 MPa, và giảm xuống 8,84% với lực ép 90 MPa. Sự cải thiện này cho thấy rằng việc tối ưu hóa lực ép có thể dẫn đến khả năng biến dạng tốt hơn của vật liệu, điều này rất quan trọng trong các ứng dụng thực tế. Sợi gai xanh PA1 có trong thành phần của vật liệu compozit giúp tạo ra một cấu trúc dẻo dai hơn, cho phép vật liệu chịu đựng ứng suất kéo mà không bị gãy. Tuy nhiên, ở lực ép 90 MPa, độ giãn dài giảm cho thấy rằng cấu trúc trở nên cứng và thiếu khả năng biến dạng, điều này có thể dẫn đến gãy vỡ sớm hơn.

Từ những phân tích trên cho thấy rằng lực ép có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cơ lý của vật liệu compozit PLA/GXAP1. Lực ép thích hợp là 75 MPa, nơi mà độ bền kéo và độ bền va đập đạt giá trị cao nhất được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng sợi gai xanh PA1 đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu

Tính chất cơ lý của vật liệu PLA/GXAP1 với hàm lượng sợi khác nhau được trình bày ở Hình 3.2.

Từ Bảng 3.2 cho thấy, độ bền kéo của PLA nguyên chất đạt 57,5 MPa, trong khi độ bền kéo tăng lên 68,85 MPa với tỉ lệ 10% sợi gai xanh AP1. Khi hàm lượng sợi gai xanh tăng lên 20%, độ bền kéo tiếp tục tăng lên 87,14 MPa, và cao nhất đạt 94,36 MPa ở tỉ lệ 30% sợi. Ở tỉ lệ 40%, độ bền kéo là 96,07 MPa. Những kết quả này cho thấy sự tăng cường đáng kể về khả năng chịu lực kéo nhờ sự hiện diện của sợi gai xanh. Sợi gai xanh AP1 có sự tương tác tốt với ma trận PLA, tạo thành mạng lưới vững chắc hơn. Điều này làm cho vật liệu có khả năng chịu lực tốt hơn. Hàm lượng sợi tăng cũng có thể làm tăng mật độ và độ cứng của vật liệu, dẫn đến sự gia tăng độ bền kéo.

Kết quả thực nghiệm cho thấy độ bền va đập của PLA nguyên chất là 4,35 J/m², nhưng khi bổ sung 10% sợi gai xanh, độ bền va đập tăng lên 6,59 J/m². Độ bền va đập tiếp tục tăng lên 8,76 J/m² với tỉ lệ 20% sợi và đạt 11,98 J/m² với tỉ lệ 30% sợi. Tuy nhiên, ở tỉ lệ 40%, độ bền va đập giảm nhẹ xuống còn 10,43 J/m². Sự gia tăng độ bền va đập ở các tỉ lệ sợi thấp cho thấy sợi gai xanh không chỉ làm tăng cường sức mạnh mà còn giúp cải thiện khả năng hấp thụ năng lượng va chạm của vật liệu.

Sự giảm sút ở tỉ lệ 40% có thể do hiện tượng tắc nghẽn hoặc phân bố không đều của sợi trong ma trận, làm giảm khả năng vật liệu hấp thụ năng lượng và đập hiệu quả.

Bảng 3.2. Tính chất cơ lý của vật liệu với hàm lượng sợi gai xanh AP1 khác nhau

Kí hiệu	Tỉ lệ các hợp phần theo khối lượng (%)		Điều kiện chế tạo		Tính chất cơ lý		
	PLA	GXAP 1	Nhiệt độ (°C)	Lực ép (MPa)	độ bền kéo (MPa)	độ bền va đập (kJ/m ²)	độ giãn dài khi đứt (%)
PLA	100	0	175	75	57,50 ± 0,48	4,35 ± 0,06	2,10 ± 0,04
PLA/GXAP1. 10	90	10			68,85 ± 0,24	6,59 ± 0,24	4,73 ± 0,16
PLA/GXAP1. 20	80	20			87,14 ± 0,25	8,76 ± 0,49	8,96 ± 0,30
PLA/GXAP1. 30	70	30			94,36 ± 0,37	11,98 ± 0,28	10,85 ± 0,25
PLA/GXAP1. 40	60	40			96,07 ± 0,49	10,43 ± 0,34	12,37 ± 0,47

Độ giãn dài khi đứt của PLA nguyên chất là 2,10%, nhưng khi tỉ lệ sợi gai xanh đạt 10%, độ giãn dài tăng lên 4,73%. Khi tỉ lệ sợi tăng lên 30%, độ giãn dài đạt 10,85% và tăng lên 12,37% ở tỉ lệ 40%. Sự gia tăng này cho thấy rằng sợi gai xanh không chỉ cải thiện độ bền kéo mà còn làm cho vật liệu trở nên dẻo dai hơn, giúp nó có khả năng chịu đựng ứng suất mà không bị gãy. Tuy nhiên, khi hàm lượng sợi tăng quá cao, có thể dẫn đến hiện tượng phân bố không đều và giảm độ giãn dài, điều này cho thấy rằng sự tối ưu hóa hàm lượng sợi là cần thiết để đạt được tính chất cơ lý tốt nhất.

Từ các kết quả thí nghiệm, phân tích trên luận văn đã xác định rằng điều kiện chế tạo vật liệu PLA/GXAP1 thích hợp là: nhiệt độ 175°C, hàm lượng sợi gai xanh AP1 là 30% khối lượng và lực ép 75 MPa.

3.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng dầu hạt đen đến tính chất cơ lý và cấu trúc của vật liệu

Bảng 3.3. Tính chất cơ lý của vật liệu composit với hàm lượng dầu hạt đen khác nhau

Ký hiệu	Tỉ lệ các hợp phần theo khối lượng (%)			Tính chất cơ lý		
	PLA	DHĐ	GXAP1	độ bền kéo (MPa)	độ bền va đập (kJ/m ²)	độ giãn dài khi đứt (%)
PLA	100	0	0	57.5	4.35	2.1
PLA/GXAP1.30	70	0	30	94.36	11.98	10.85
PLA/DHĐ2.5/GXAP1.30	70	2,5	30	96.91	13.33	11.74
PLA/DHĐ5.0/GXAP1.30	70	5,0	30	98.18	20.87	11.93
PLA/DHĐ7.5/GXAP1.30	70	7,5	30	101.75	19.19	11.84
PLA/DHĐ10/GXAP1.30	70	10	30	95.73	15.26	11.06

Khi tăng hàm lượng dầu thực vật epoxy hóa (DHĐ) từ 0% lên 7,5%, độ bền kéo của composit PLA/DHĐ/GXAP1 tăng từ 94,36 MPa lên 101,75 MPa, cho thấy rằng DHĐ đã cải thiện đáng kể khả năng chịu lực của composit. Sự gia tăng này có thể được lý giải nhờ vào việc DHĐ cải thiện độ kết dính giữa các pha polymer, tạo nên cấu trúc composit đồng nhất và bền vững hơn. Tuy nhiên, ở hàm lượng 10%, độ bền kéo giảm xuống còn 95,73 MPa, điều này có thể được giải thích do sự không đồng nhất trong cấu trúc khi hàm lượng dầu quá cao, gây ra hiện tượng phân tách pha.

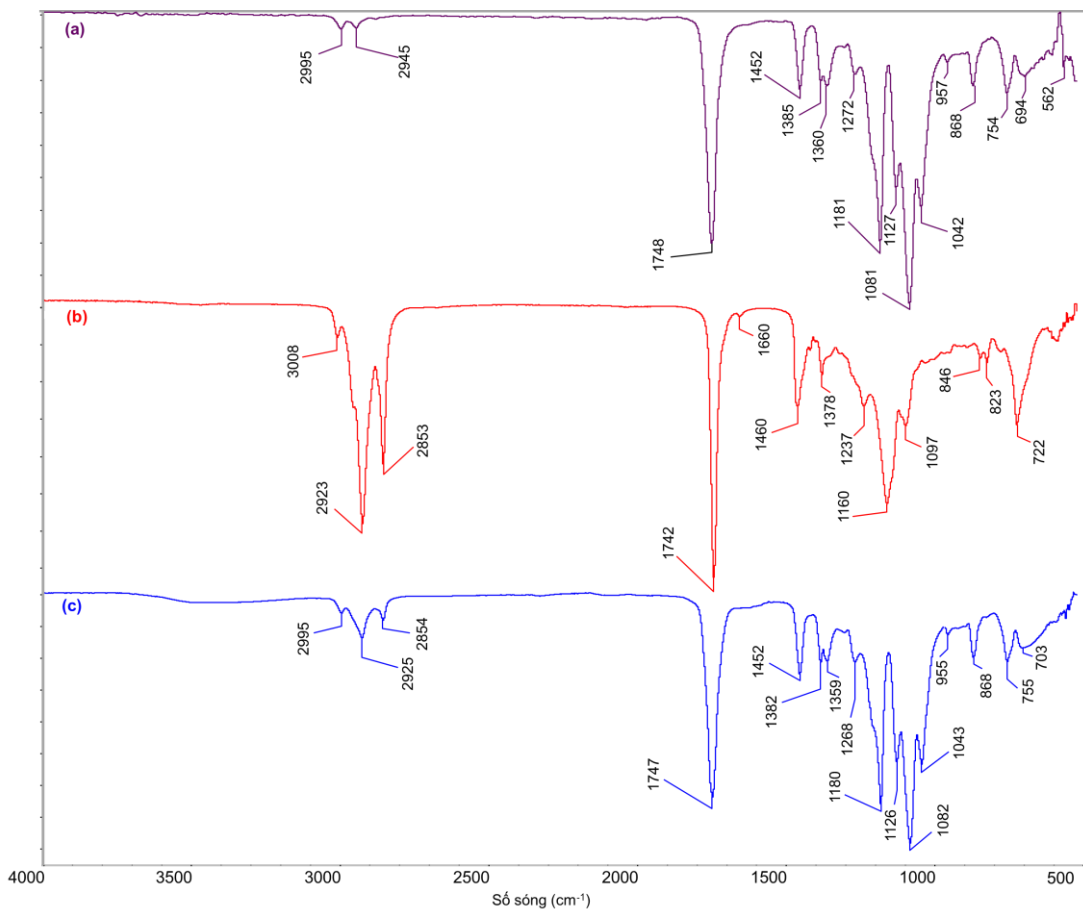
Độ bền va đập của composit tăng đáng kể khi hàm lượng DHĐ tăng từ 0% đến 5%, đạt mức tối đa là 20,87 kJ/m² so với 11,98 kJ/m² khi không có DHĐ. Việc tăng độ bền va đập có thể được lý giải do DHĐ giúp tăng tính linh động của chuỗi polymer, làm giảm tính giòn của vật liệu và tăng khả năng hấp thụ năng lượng khi có va đập. Tuy nhiên, khi hàm lượng DHĐ tiếp tục tăng lên 7,5% và 10%, độ bền va đập giảm nhẹ xuống lần lượt là 19,19 kJ/m² và 15,26 kJ/m².

Độ giãn dài khi đứt của composit PLA/DHĐ/GXAP1 cũng cho thấy sự cải thiện khi tăng hàm lượng DHĐ lên đến 5%, từ 10,85% (khi không có DHĐ) lên

11,93%, điều này cho thấy dầu epoxy hóa đã giúp tăng tính dẻo dai của composit, làm cho vật liệu có khả năng biến dạng nhiều hơn trước khi đứt. Tuy nhiên, khi hàm lượng DHD vượt quá 5%, độ giãn dài khi đứt có xu hướng giảm xuống 11,06% ở mức 10% DHD, có thể do sự giảm tương tác giữa các chuỗi polymer khi hàm lượng dầu cao, dẫn đến cấu trúc không đồng nhất. So sánh với các nghiên cứu trước

Kết quả của nghiên cứu này cho thấy rằng hàm lượng DHD tối ưu nằm trong khoảng 5% để đạt được sự cân bằng tối ưu giữa độ bền kéo, độ bền va đập và độ giãn dài khi đứt của composit PLA/DHD/GXAP1.

Phổ FTIR của PLA (a), Dầu hạt đen (b) và vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1 (c) được trình bày ở Hình 3.3

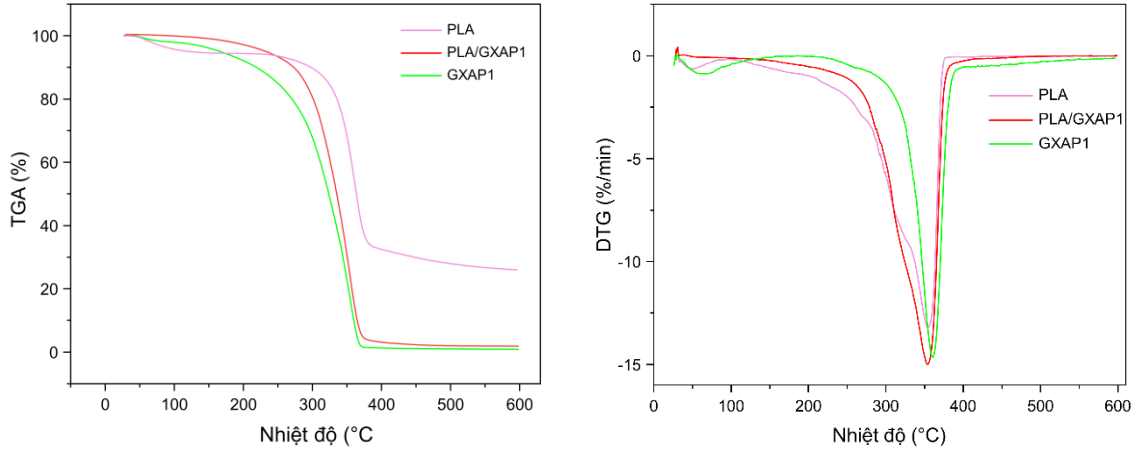


Hình 3.3. Phổ FTIR của PLA (a), Dầu hạt đen (b) và vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1 (c)

Từ Hình 3.3. cho thấy, số sóng hấp thụ mạnh ở khoảng 1745 cm^{-1} là đặc trưng của nhóm carbonyl (C=O) trong liên kết ester, đặc trưng cho PLA. Số sóng này xuất hiện trong tất cả các mẫu, cho thấy cấu trúc ester của PLA được giữ nguyên trong các mẫu này. Số sóng tại $823,846\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm epoxy có trong DHD, xuất hiện trong mẫu (b) nhưng trong mẫu c không thấy xuất hiện. Điều này cho thấy rằng nhóm epoxy của DHD đã phản ứng với các nhóm chức của PLA trong mẫu (c), hình thành các liên kết hóa học mới giữa PLA và dầu epoxy hóa. Ngoài ra, số

sóng hấp thụ ở khoảng 1180 cm^{-1} và 1268 cm^{-1} đặc trưng của liên kết C–O–C trong PLA thì ở mẫu composit số sóng này có cường độ mạnh, cho thấy sự phản ứng giữa PLA và nhóm epoxy trong DHD.

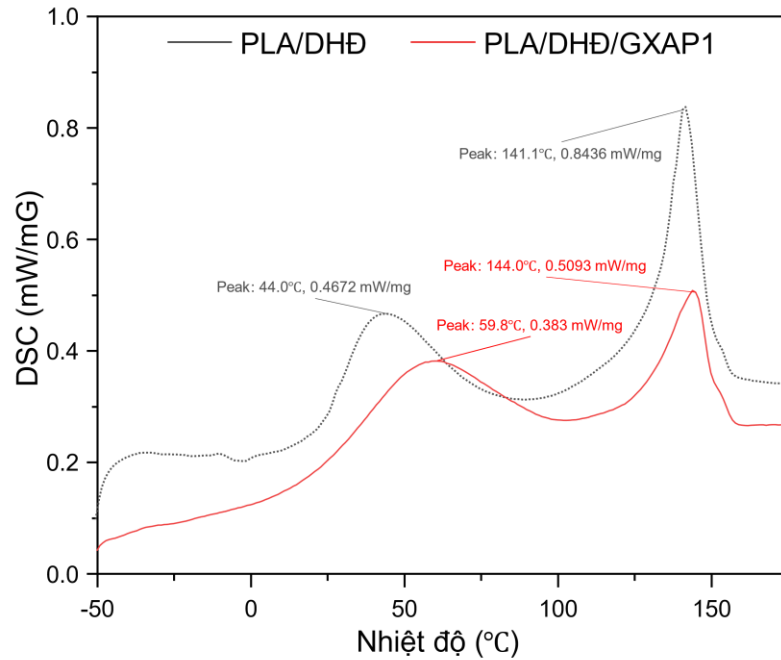
Phân tích TGA của các mẫu nghiên cứu được trình bày ở Hình 3.4.



Hình 3.4. Biểu đồ TGA, DTG của các mẫu nghiên cứu

Phân tích TGA và DTG Hình 3.4 cho thấy sự khác biệt về khả năng chịu nhiệt của các mẫu PLA, PLA/GXAP1 và PLA/DHD/GXAP1, phản ánh vai trò của GXAP1 và DHD trong composit. PLA tinh khiết có nhiệt độ phân hủy cao nhất, bắt đầu từ khoảng 340°C và đạt đỉnh phân hủy ở 360°C , cho thấy cấu trúc ổn định về nhiệt. Khi bổ sung GXAP1, nhiệt độ phân hủy của mẫu giảm xuống, bắt đầu từ 320°C và đạt đỉnh ở 340°C . Sợi gai xanh chứa cellulose với các nhóm hydroxyl (-OH) có tính phân cực, dễ hút ẩm và phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn, làm giảm độ bền nhiệt của composit. Đối với mẫu PLA/DHD/GXAP1, nhiệt độ phân hủy thấp hơn nữa, bắt đầu từ 300°C và đạt đỉnh ở 330°C , do DHD hoạt động như một chất hóa dẻo, tăng tính linh động của chuỗi polymer, làm cho cấu trúc polymer trở nên kém ổn định nhiệt. Kết quả này, cho thấy rằng GXAP1 và DHD vừa giảm nhiệt độ phân hủy của PLA, vừa tăng tính dẻo và linh hoạt, làm cho composit phù hợp với các ứng dụng yêu cầu độ bền cơ học trong điều kiện nhiệt độ trung bình.

Biểu đồ phân tích nhiệt DSC của PLA/DHD và PLA/DHD/GXPA1 được trình bày ở Hình 3.5.



Hình 3.5. Giảm đồ DSC của PLA/DHĐ và PLA/DHĐ/GXPA1

Hình 3.5. cho thấy, đỉnh 44,0°C có thể liên quan đến quá trình chuyển pha thứ cấp của PLA trong vật liệu. Đỉnh này nằm trong khoảng nhiệt độ thấp hơn so với điểm nóng chảy của PLA, cho thấy đây có thể là quá trình chuyển pha phụ của một cấu trúc ít ổn định hơn. Ở đỉnh 58,5°C là quá trình chuyển pha rõ rệt khác, có thể liên quan đến giai đoạn kết tinh lạnh, thường xuất hiện trong các mẫu có thành phần kỵ nước. Nhiệt độ này cho thấy khả năng xuất hiện các vùng kết tinh mới hình thành từ các thành phần như DHĐ, giúp gia tăng tính linh động của chuỗi polymer PLA. Ở đỉnh 144,0°C nhiệt lớn nhất biểu thị điểm nóng chảy chính của PLA trong hệ thống composit. Mẫu có mặt DHĐ điểm nóng chảy của PLA trong mẫu này giảm xuống, do tác dụng hóa dẻo của dầu. DHĐ làm tăng tính linh động của chuỗi polymer, làm giảm năng lượng cần thiết để chuyển trạng thái từ rắn sang lỏng.

3.2. Nghiên cứu tối ưu hóa hàm lượng dầu hạt đen và điều kiện chế tạo vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1

3.2.1. Kết quả thực nghiệm tối ưu hóa hàm lượng dầu hạt đen và điều kiện chế tạo vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1

Bảng 3.4. Kết quả thực nghiệm được thực hiện với hàm lượng DHD và điều kiện chế tạo khác nhau

STT	Hàm lượng dầu hạt đen (%)	Nhiệt độ trộn (°C)	Lực ép (MPa)	Độ bền kéo (Y1, MPa)	Độ bền va đập (Y2, kJ/m ²)	Độ giãn dài khi đứt (Y3, %)
1	6	165	75	95,12 ± 0,92	13,85 ± 0,57	10,35 ± 0,87
2	4	170	70	98,86 ± 1,22	14,27 ± 0,19	12,52 ± 0,27
3	5	175	80	105,23 ± 0,46	18,68 ± 0,31	13,78 ± 0,45
4	5	165	70	97,37 ± 0,64	12,33 ± 0,59	10,75 ± 0,60
5	6	170	80	99,21 ± 1,17	17,27 ± 0,38	12,25 ± 0,57
6	6	170	70	101,59 ± 1,41	16,96 ± 0,84	10,93 ± 0,18
7	5	165	80	99,04 ± 1,03	18,12 ± 0,48	10,35 ± 0,45
8	5	170	75	107,52 ± 0,66	20,52 ± 0,26	15,44 ± 0,53
9	4	175	75	104,38 ± 0,80	17,89 ± 0,96	14,07 ± 0,37
10	5	170	75	107,65 ± 0,92	20,90 ± 0,27	15,39 ± 0,34
11	5	170	75	108,06 ± 0,82	20,82 ± 0,16	15,36 ± 0,46
12	5	175	70	103,57 ± 0,88	19,57 ± 0,49	14,11 ± 0,28
13	4	165	75	96,86 ± 0,84	12,89 ± 1,02	10,62 ± 0,39
14	6	175	75	105,08 ± 1,28	18,12 ± 0,56	14,20 ± 0,32
15	4	170	80	102,54 ± 1,35	18,93 ± 0,48	10,23 ± 0,48

3.2.2. Phân tích, kiểm tra sự có ý nghĩa của mô hình

Phân tích phương sai ANOVA để đánh giá sự có ý nghĩa của mô hình hồi quy bậc 2 của quá trình chế tạo vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1, kết quả các hệ số hồi quy được trình bày ở Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Hệ số hồi quy mô hình đa thức bậc hai với các hàm mục tiêu Y1, Y2 và Y3

Nguồn	Hàm mục tiêu					
	Y1		Y2		Y3	
	Giá trị F	Giá trị p	Giá trị F	Giá trị p	Giá trị F	Giá trị p
Mô hình	112.06	< 0.0001	84.55	< 0.0001	54.61	< 0.0001
A	30.96	0.0008	1.80	0.2219	0.0002	0.9883
B	181.35	< 0.0001	163.42	< 0.0001	62.70	< 0.0001
C	12.53	0.0095	23.13	0.0019	24.66	0.0016
AB	1.03	0.3441	0.4341	0.5310	1.64	0.2415

AC	0.0653	0.8057	34.96	0.0006	2.86	0.1347
BC	59.38	0.0001	9.32	0.0185	0.0345	0.8578
A ²	26.12	0.0014	220.85	< 0.0001	47.48	0.0002
B ²	591.46	< 0.0001	271.81	< 0.0001	224.23	< 0.0001
C ²	61.86	0.0001	1.15	0.3192	90.91	< 0.0001
R ²	0.9931		0.9909		0.9860	
R ² hiệu chỉnh	0.9842		0.9792		0.9679	
Adeq Precision	30.0506		26.0002		21.6337	

Giá trị P nhỏ hơn 0,05 và giá trị F lớn cho thấy, mô hình được cho là có ý nghĩa. Giá trị F của mô hình cho cả ba hàm mục tiêu Y1, Y2, và Y3 đều có giá trị rất cao và giá trị p đều nhỏ hơn 0.0001, chứng tỏ rằng các mô hình đều có ý nghĩa thống kê cao và có khả năng dự đoán tốt.

Các hàm mục tiêu Y1, Y2, Y3 của vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1 đều đáng kể dưới mức 0,0001 với các giá trị F lần lượt là 112,06; 84,55 và 54,61. Các biến A, B, C, BC, A², B², C² đều là các thuật ngữ mô hình có ý nghĩa với giá trị p < 0.05 cho mô hình độ bền kéo đứt. Độ bền va đập có giá trị p < 0,05 cho các mô hình B, C, AC, A², B². Độ dẫn dài khi đứt có giá trị p < 0.05 cho các biến mô hình B, C, A², B², C² đây đều là các thuật ngữ mô hình quan trọng trong chế tạo vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1.

Sau khi loại bỏ các biến không có ý nghĩa (p > 0,05), các hàm mục tiêu Y1, Y2, Y3 của mô hình đượ xác định và biểu diễn bằng các phương trình hồi quy bậc 2 sau:

$$Y1 = 98,43 + 2,66A + 6,43B - 1,69C + 0,685 AB + 0,1725AC - 5,20 BC - 3,36A^2 - 16,00B^2 - 5,18C^2 \quad (1)$$

$$Y2 = 20,89 + 0,3521A + 3,36B + 1,51C + 0,244AB + 2,20AC + 0,6342BC - 4,98A^2 - 6,07B^2 - 0,9882C^2 \quad (2)$$

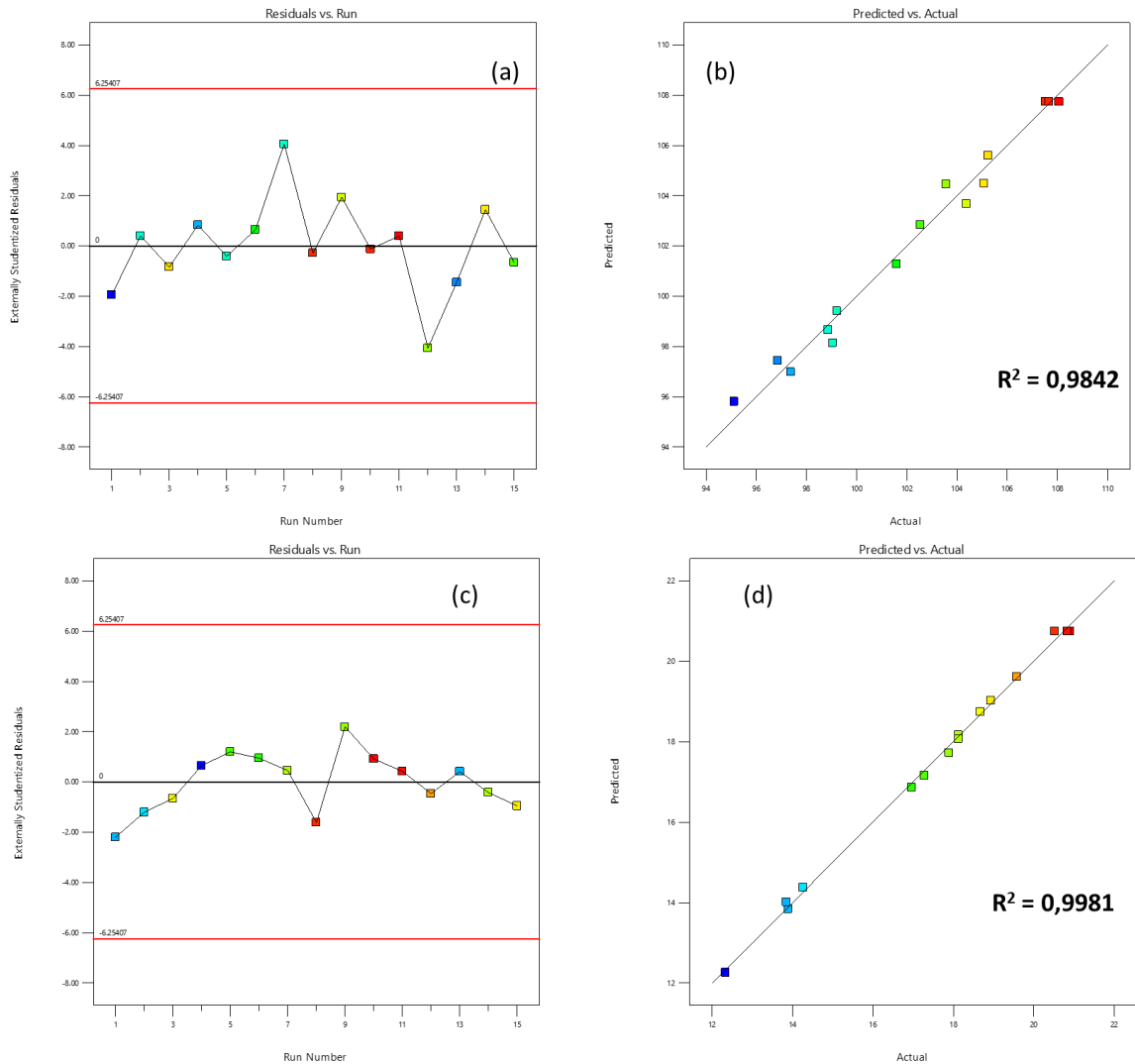
$$Y3 = 11,33 + 0,0029A + 1,51B + 0,9445C - 0,3442AB + 0,4548AC - 0,05BC - 1,91A^2 - 4,03B^2 - 2,60C^2 \quad (3)$$

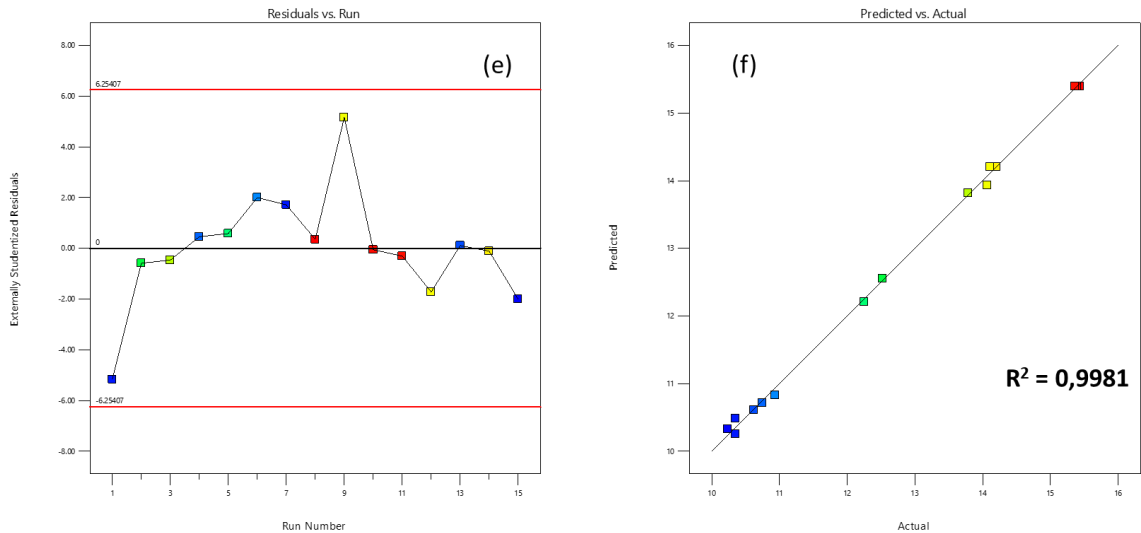
Các chỉ số dương và âm trước các biến trong phương trình đại diện cho ảnh hưởng cộng và ảnh hưởng trừ của các yếu tố khác nhau trong tất cả các phản ứng. Từ phương trình hồi quy (1) cho thấy cả 3 yếu tố A, B, C đều ảnh hưởng tích cực đến hàm mục tiêu Y1 và mức độ ảnh hưởng của chúng đều theo thứ tự giảm dần A > B > C tương ứng với các hệ số của chúng trong phương trình (1). Ở phương trình (2) cho thấy, yếu tố A ảnh hưởng tích cực, còn yếu tố B, C ảnh hưởng tiêu cực đến

hàm mục tiêu Y2. Phương trình (3) cho thấy hàm mục tiêu Y3 chịu ảnh hưởng bởi yếu tố A, C và không ảnh hưởng bởi yếu tố B.

3.2.3. Phân tích biểu đồ chẩn đoán về phản hồi được dự đoán và phản hồi thực tế

Biểu đồ chuẩn đoán của các phản ứng dự đoán so với thực tế là một bước quan trọng trong thiết kế thí nghiệm và phân tích dữ liệu. Các phản ứng được tạo ra bởi các biểu đồ chuẩn đoán của mô hình được trình bày ở Hình 3.6





Hình 3.6. Biểu đồ thực nghiệm và dự đoán, phân bố ngẫu nhiên của hiệu suất phản ứng

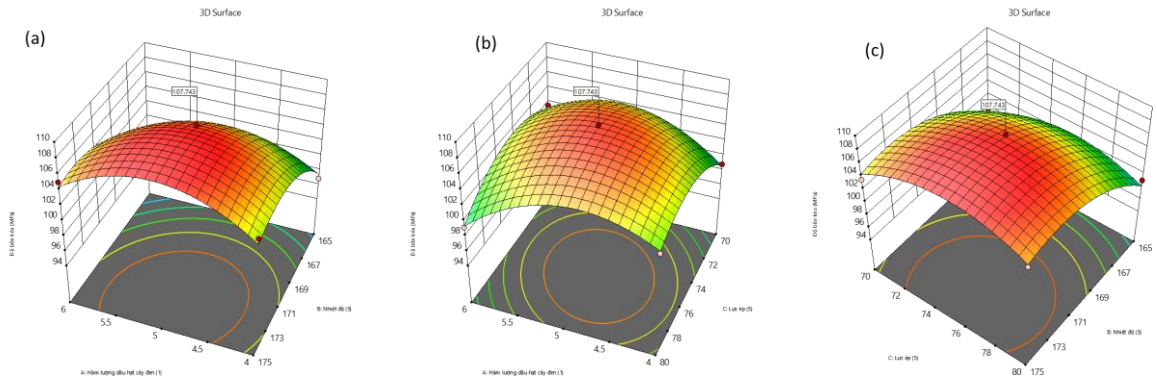
Các kết quả thí nghiệm tập trung theo dạng đường chéo ở các đồ thị 3.6a, 3.6c, 3.6e và phân bố của các kết quả thí nghiệm là ngẫu nhiên trong phạm vi (-6,25, 6,25) ở đồ thị 3.6b, 3.6d, 3.6f phản ánh một mức độ phù hợp cao giữa mô hình và dữ liệu. Hơn nữa, hệ số tương quan R^2 cho các phản ứng đều > 0.95 , khẳng định một mối quan hệ tốt giữa các mô hình và dữ liệu thực nghiệm. Hệ số R^2 hiệu chỉnh đều cao, đặc biệt là R^2 của Y_1 , Y_2 , và Y_3 lần lượt là 0,9842, 0,9981 và 0,9881, cho thấy các mô hình giải thích được phần lớn biến động trong dữ liệu.

3.2.4. Phân tích ảnh hưởng của các tham số công nghệ đến tính chất cơ lý của vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAPI

Các biểu đồ đường viền phản ứng 3D để minh họa sự tương tác giữa các thông số, phản ứng và mô tả tác động của các tham số lên hàm mục tiêu Y_1 , Y_2 , Y_3 . Các biến độc lập được vẽ trên trục X và trục Y tương ứng, trong khi hàm mục tiêu được vẽ trên trục Z. Màu sắc đường viền biểu đồ mô tả các mức độ phản ứng, với màu xanh, màu xanh lá cây và màu đỏ đậm chỉ ra khu vực tương tác ít hiệu quả, trung gian và hiệu quả.

3.2.4.1. Phân tích ảnh hưởng của các tham số công nghệ đến độ bền kéo đứt

Các đường viền biểu đồ phản ứng 3D về ảnh hưởng của nhiệt độ trộn, thời gian trộn và tốc độ trộn đến độ bền kéo đứt của vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAPI được trình bày trong Hình 3.7a – c.

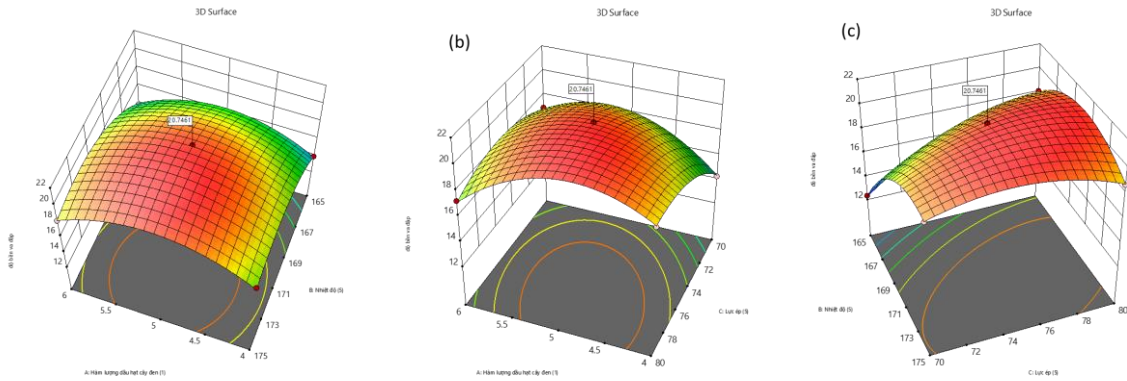


Hình 3.7. Biểu đồ phản ứng 3D về ảnh hưởng các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y1

Hình 3.7a cho thấy, ảnh hưởng của nhiệt độ trộn và tốc độ trộn đến độ bền kéo đứt của vật liệu composit PLA/DHD/GXAP1. Ban đầu khi tăng nhiệt độ trộn và tốc độ trộn độ bền kéo đứt của vật liệu có xu hướng tăng, sau đó nếu tiếp tục tăng các thông số này, nhiệt độ lên 180°C và tốc độ trộn 60 vòng/phút giá trị này có xu hướng giảm xuống do ở điều kiện này mạch polyme HDPE có thể bị cắt, phân hủy và giảm tính đồng nhất của hệ. Trong tương tác giữa thời gian và tốc độ trộn Hình 3.7b, khi tăng thời gian trộn, tốc độ trộn độ bền kéo đứt cũng tăng và sau đó giảm. Kết quả này là do khi tốc độ trộn thấp, thời gian ít sự phân tán trong hệ không đồng đều, còn khi tốc độ cao, thời gian trộn kéo dài HDPE bị cắt mạch, phân hủy. Hình 3.7c trình bày tương tác giữa thời gian trộn và nhiệt độ trộn đến độ bền kéo đứt của vật liệu cũng có xu hướng tương tự ban đầu tăng mạnh sau đó giảm mạnh. Kết quả này là do khi nhiệt độ thấp, thời gian trộn ít hệ kém linh động, khả năng phân tán kém nhưng nhiệt độ, thời gian trộn tăng làm cho các thành phần trong hỗn hợp được phân bố đồng đều hơn, tuy nhiên nếu tiếp tục tăng các thông số này thì độ bền kéo đứt lại giảm mạnh. Đối với giá trị hàm mục tiêu Y1, chỉ có sự tương tác giữa các cặp yếu tố AB có ý nghĩa với mô hình xây dựng, cặp yếu tố AC, BC không có ý nghĩa.

3.2.4.2. Phân tích ảnh hưởng của các tham số công nghệ đến độ dài khi đứt

Ảnh hưởng của các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y2 được trình bày trong biểu đồ phản ứng 3D ở Hình 3.8.

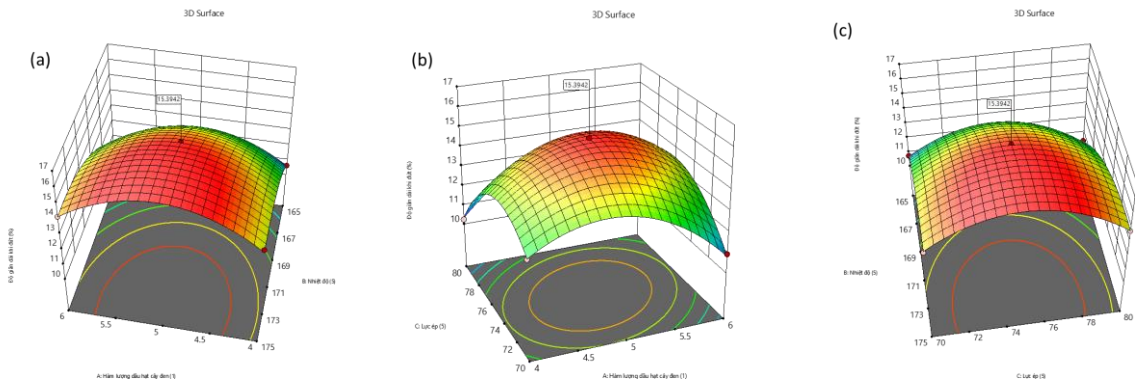


Hình 3.8. Biểu đồ phản ứng 3D về ảnh hưởng các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y2

Đối với giá trị hàm mục tiêu Y2, ảnh hưởng sự tương tác giữa các cặp yếu tố đều là ảnh hưởng âm. Biểu đồ Hình 3.8a-c cho thấy một xu hướng chung độ bền kéo đứt của vật liệu tăng khi các cặp yếu tố cùng tăng, sau đó giảm khi các cặp yếu tố tiếp tục tăng. Cặp yếu tố AB ảnh hưởng đến hàm mục tiêu Y2, khi tăng nhiệt độ trộn thường có thể giảm thời gian trộn để hệ đạt được sự phân tán đồng đều, do nhiệt độ tăng, độ nhớt của hệ tăng, do đó tăng khả năng phân tán của TCKPT trong HDPE. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ tiếp tục tăng gây ra sự phân hủy polyme, làm giảm tương tác của các thành phần trong hệ. Ảnh hưởng của các cặp yếu tố AC, BC cũng tương tự. Từ biểu đồ bề mặt phản hồi 3D trên cho thấy, độ bền kéo đứt đạt giá trị tối đa ở các điều kiện nhiệt độ trộn 175°C, thời gian trộn 5 phút và tốc độ trộn 50 vòng/phút.

3.2.4.3. Phân tích ảnh hưởng của các tham số công nghệ đến mô men xoắn ổn định

Momen xoắn ổn định đặc trưng cho độ nhớt chảy tương đối của hệ nóng chảy và ảnh hưởng của các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y3 được trình bày trong biểu đồ phản ứng 3D ở Hình 3.9.

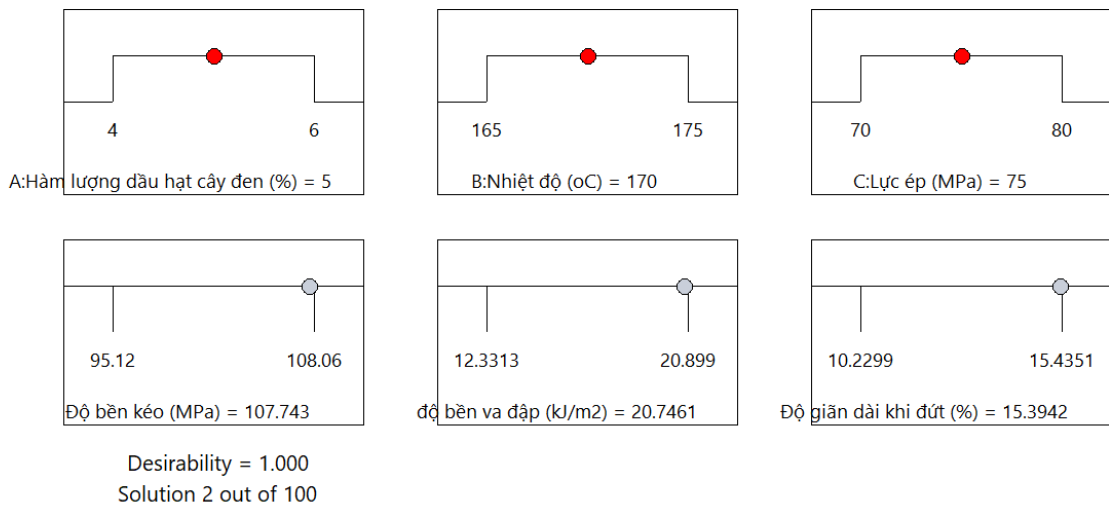


Hình 3.9. Biểu đồ phản ứng 3D về ảnh hưởng các cặp yếu tố AB, AC, BC đến hàm mục tiêu Y3

Hình 3.9 và phương trình (3) cho thấy, đối với hàm mục tiêu Y3 ảnh hưởng của sự tương tác giữa các cặp yếu tố AB, AC, BC tới giá trị của Y3 giảm theo thứ tự $BC > AC > AB$. Điều này là do nhiệt độ cao làm giảm độ nhớt của hệ, đồng thời với tốc độ trộn cao làm cho TCKPT phân tán dễ dàng hơn vào trong hệ và thời gian trộn để hệ đạt độ chảy nhớt ở định sẽ giảm.

3.2.5. Tối ưu hóa điều kiện chế tạo vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1 và kiểm tra xác nhận

Sau khi phân tích Anova được thực hiện một số giải pháp kỹ thuật được trình bày ở Bảng 6 và giá trị tối ưu của các biến độc lập được xác định bằng cách giải phương trình bậc hai theo phương pháp hàm mục tiêu được trình bày ở Hình 10. Mức độ hàm mục tiêu lựa chọn là mức 2



Hình 3.10. Điều kiện tối ưu hóa chế tạo vật liệu và các hàm mục tiêu Y1, Y2, Y3
Bảng 3.6. Kết quả chạy kiểm tra xác nhận với các thông số chế tạo gạch lát tối ưu

Nhiệt độ trộn (°C)	Hàm lượng DHD (%)	Lực ép (MPa)	Độ bền kéo đứt (MPa)		Độ giãn dài khi đứt (%)		Độ bền va đập (kJ/m ²)		Sai số (%)		
			Dự đoán	Thực tế	Dự đoán	Thực tế	Dự đoán	Thực tế	Độ bền kéo đứt	Độ giãn dài khi đứt	Độ bền kéo đứt
170	5	75	107,74 3	108,015	20,899	20,83 7	15,394	15,30 5	0,25	0,30	0,58

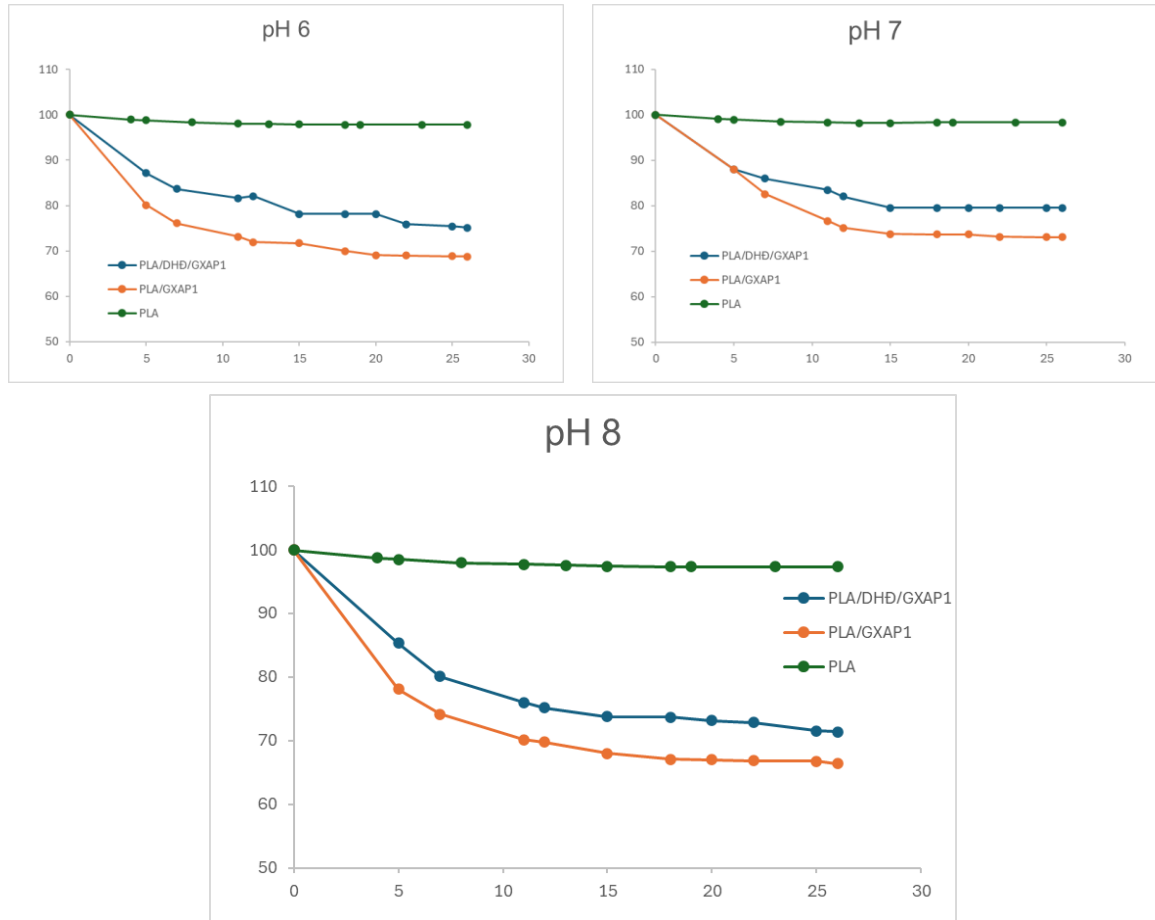
Quá trình kiểm tra mô hình và thí nghiệm xác nhận được tiến hành ở mức độ tối ưu các điều kiện chế tạo vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1, mỗi thí nghiệm

được lặp lại 3 lần. Giá trị thử nghiệm thu được tiệm cận với giá trị dự đoán (sai số < 5%) cho thấy mô hình phát triển là phù hợp để dự đoán các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu composit trên.

3.3. Nghiên cứu khả năng chịu môi trường của vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1

3.3.1. Khả năng chịu môi trường của vật liệu

Tính chất chịu môi trường của vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1 các điều kiện axit, trung tính, và bazơ được trình bày trong Hình 3.11.



Hình 3.11. Khả năng chịu môi trường của vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1

Trong môi trường axit (pH 6), mẫu composit PLA/DHĐ/GXAP1 cho thấy khả năng duy trì khối lượng tốt hơn so với mẫu PLA/GXAP1. Mẫu PLA/DHĐ/GXAP1 trải qua sự suy giảm khối lượng ban đầu trong 5 ngày đầu tiên, sau đó dần ổn định và giữ được khoảng 70% khối lượng sau 25 ngày. Điều này có thể được giải thích bởi vai trò của HĐĐ trong việc cải thiện độ bền hóa chất nhờ liên kết chặt chẽ hơn với nền PLA, từ đó tạo ra một cấu trúc ổn định hơn trước tác động của môi trường axit. Trong khi đó, mẫu PLA/GXAP1, dù có bổ sung sợi gai xanh (GXAP1), vẫn suy giảm khối lượng nhanh hơn và chỉ giữ lại khoảng 65% khối lượng ban đầu. PLA tinh khiết duy trì được cấu trúc tốt nhất, gần như không thay đổi khối lượng.

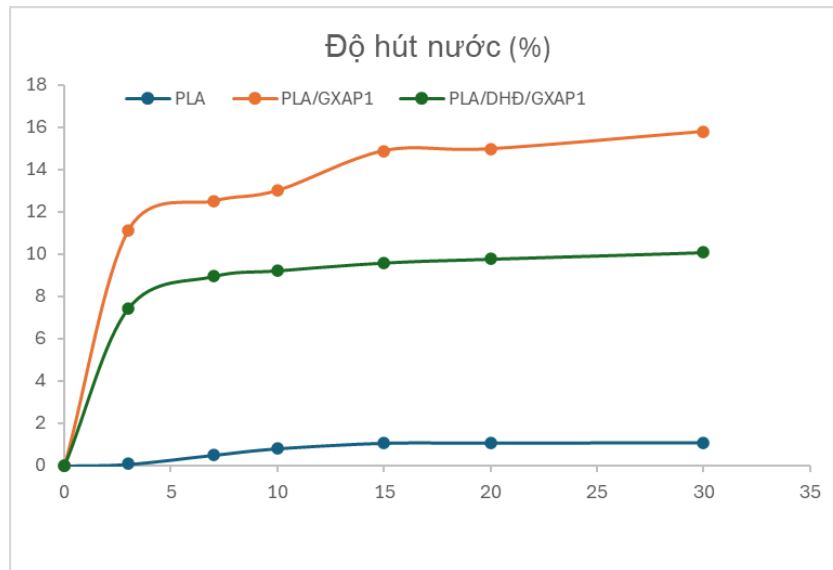
Khi tiếp xúc với môi trường trung tính (pH 7), mẫu PLA/DHĐ/GXAP1 tiếp tục cho thấy khả năng duy trì khối lượng tốt hơn so với mẫu PLA/GXAP1. HĐĐ không chỉ cải thiện tính dẻo dai mà còn giúp giảm tốc độ phân hủy của PLA trong môi trường trung tính, giữ cho mẫu duy trì được khoảng 75% khối lượng sau 25 ngày. PLA/GXAP1 giảm khối lượng nhanh chóng trong 10 ngày đầu và sau đó đạt trạng thái ổn định ở mức thấp hơn, chỉ còn khoảng 70% khối lượng. Điều này cho thấy sợi gai xanh không đủ hiệu quả trong việc bảo vệ vật liệu trong môi trường trung tính. PLA tinh khiết vẫn giữ nguyên khối lượng gần như không thay đổi, khẳng định khả năng chống phân hủy của nó trong điều kiện trung tính nhưng thiếu tính linh hoạt so với các mẫu composit.

Trong môi trường bazơ (pH 8), cả hai mẫu composit PLA/DHĐ/GXAP1 và PLA/GXAP1 đều cho thấy mức suy giảm khối lượng cao hơn so với trong môi trường axit và trung tính. Tuy nhiên, nhờ có HĐĐ, mẫu PLA/DHĐ/GXAP1 duy trì được khoảng 65% khối lượng sau 25 ngày, tốt hơn đáng kể so với PLA/GXAP1 chỉ còn khoảng 60%. HĐĐ đóng vai trò như một chất hóa dẻo tự nhiên, giúp giảm tính giòn của vật liệu và tạo liên kết mạnh hơn, làm chậm quá trình phân hủy trong môi trường kiềm. Nhìn chung, các kết quả này nhấn mạnh vai trò của HĐĐ trong việc cải thiện độ bền hóa chất của PLA, đặc biệt trong môi trường bazơ, đồng thời cho thấy tiềm năng của mẫu composit PLA/DHĐ/GXAP1 trong các ứng dụng đòi hỏi khả năng chịu hóa chất cao.

3.3.2. Khả năng hấp thụ nước của vật liệu

Khả năng hấp thụ nước của các mẫu nghiên cứu được trình bày trong Hình 3.12.

Hình 3.9 cho thấy, khả năng hút nước của các mẫu nghiên cứu cho thấy sự khác biệt đáng kể tùy thuộc vào thành phần gia cường. Mẫu PLA tinh khiết có độ hút nước thấp nhất, chỉ dưới 1% sau 30 ngày, nhờ cấu trúc phân tử kỵ nước, hạn chế sự tương tác với phân tử nước. Tuy nhiên, việc bổ sung sợi gai xanh (GXAP1) vào PLA làm tăng đáng kể khả năng hút nước, với mức độ hút nước đạt đến 16% sau 30 ngày. Sự gia tăng này được giải thích do cấu trúc cellulose của sợi tự nhiên chứa nhiều nhóm hydroxyl (-OH), dễ dàng hút ẩm, phù hợp với các kết quả đã công bố về composit từ PLA và sợi tự nhiên. Để cải thiện khả năng chống thấm, HĐĐ được thêm vào, giúp giảm độ hút nước của mẫu PLA/DHĐ/GXAP1 xuống còn khoảng 6-8%. HĐĐ tạo ra lớp chắn kỵ nước và tăng cường tính liên kết trong cấu trúc polymer, giúp ngăn chặn sự thấm nước vào sợi gai xanh. Kết quả này cho thấy mẫu PLA/DHĐ/GXAP1 có khả năng cân bằng giữa độ bền cơ học và khả năng chống thấm nước, đáp ứng tốt cho các ứng dụng yêu cầu độ bền trong môi trường ẩm.



Hình 3.12. Khả năng hấp thụ nước của vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1

Như vậy, PLA tinh khiết có độ chống thấm nước cao nhất, phù hợp cho các ứng dụng không yêu cầu độ dẻo dai trong môi trường ẩm. Tuy nhiên, khi thêm sợi gai xanh, độ hút nước tăng lên đáng kể, gây ảnh hưởng đến tính chất cơ học của vật liệu trong môi trường ẩm. Bổ sung DHĐ giúp giảm khả năng hút nước của composit, cân bằng giữa độ bền cơ học và khả năng chống thấm, làm cho mẫu PLA/DHĐ/GXAP1 trở thành lựa chọn tiềm năng cho các ứng dụng cần cả độ bền và khả năng chống thấm nước.

KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu ảnh hưởng điều kiện nhiệt độ, lực ép và hàm lượng sợi gai xanh AP1, dầu hạt đến hình thái cấu trúc và tính chất cơ lý của vật liệu composit.

Hàm lượng dầu hạt đen giúp cải thiện tính dẻo dai và khả năng biến dạng của composit PLA/DHĐ/GXAP1. Dầu hạt đen hoạt động như một chất hóa dẻo tự nhiên, tăng cường độ dẻo dai của vật liệu và giúp vật liệu chịu đựng ứng suất mà không giảm nhiều độ bền kéo.

Đã nghiên cứu điều kiện chế tạo tối ưu cho vật liệu composit PLA/DHĐ/GXAP1 bằng mô hình Box-Behnken và xác định được điều kiện tối ưu là nhiệt độ trộn 170°C, hàm lượng dầu hạt đen 5%, và lực ép 75 MPa. Ở điều kiện này, các tính chất cơ lý tối ưu được đạt là: độ bền kéo 99,25 MPa, độ giãn dài khi đứt 11,30%, và độ bền va đập 20,83 kJ/m². Sai số giữa giá trị dự đoán và giá trị thực tế nhỏ hơn 5%, khẳng định tính chính xác và độ tin cậy của mô hình tối ưu hóa cho các điều kiện này.

Nghiên cứu cho thấy HĐĐ và GXAP1 có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng chịu môi trường và độ hút nước của composit PLA/DHĐ/GXAP1. HĐĐ hoạt động như chất hóa dẻo, giảm tính giòn và tăng cường độ bền trong môi trường kiềm. Về độ hút nước, PLA tinh khiết có khả năng chống nước tốt nhất, trong khi GXAP1 làm tăng hút nước do cấu trúc cellulose. Tuy nhiên, HĐĐ giúp giảm độ hút nước của composit, tạo sự cân bằng giữa độ bền và khả năng chống ẩm, phù hợp với các ứng dụng cần tính bền và kháng nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Qian, S., Zhang, H., Yao, W., & Sheng, K. (2018). Effects of bamboo cellulose nanowhisker content on the morphology, crystallization, mechanical, and thermal properties of PLA matrix biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 133, 203–209.
2. Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, S0169409X16301028.
3. Nguyen, T. C., & Hoang, T. (2022). Polylactic acid: synthesis, properties and technical and biomedical applications - Review. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 60(3), 283–313. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/16721>
4. Phương, T. V., Trần, C. H., Đặng, T. C. T., & Phạm, N. T. Q. (2015). Nhựa phân hủy sinh học poly(lactic acid) tổng quan và ứng dụng. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường, 40, 43–49.
5. Merlini, C., Oliveira Castro, V., Perli, G., el Omari, Y., & Livi, S. (2023). Epoxidized Ionic Liquids as Processing Auxiliaries of Poly(Lactic Acid) Matrix: Influence on the Manufacture, Structural and Physical Properties. *Nanomaterials*, 13(1476).
6. Rajeshkumar, G., Seshadri, S. A., Devnani, G. L., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Maran, J. P., ... & Anuf, A. R. (2021). Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*.
7. Ghista, D. N. (2012). Biomedical Science, Engineering and Technology || Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science*, 10.5772/1020 (Chapter 3).
8. Trần, V. D., & Bùi, C. (2011). Nghiên cứu và ứng dụng sợi thực vật nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo để bảo vệ môi trường. *NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*.
9. Mwaikambo, L. Y. (2006). Review of the History, Properties and Application of Plant Fibers. *African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series*, 7(2), 120–133.
10. Nhu, N. T., & Hieu, H. N. (2019). Gai xanh AP1: Giải pháp phát triển bền vững cho ngành dệt may Việt Nam. *Industrious Crop Science*, 3(4), 111–122.
11. Tỉnh Sơn La. (2020). Phát triển cây gai xanh AP1 tại Sơn La: Tiềm năng và hiệu quả kinh tế. *VN Express*. Retrieved from <https://www.vnexpress.net>.
12. Shams, M. I., & Rehman, S. (2021). Strength and properties of plant-based fibers in composite materials. *Sustainable Materials and Technologies*, 30, e00322.

13. Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Natural fibers in composites: Mechanical and environmental performance. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892.
14. Huyen, T., & Minh, T. (2019). Evaluation of antibacterial and moisture-resistance properties of hemp fibers for textile applications. *Industrious Crop Science*, 5(2), 124–134.
15. Oksman, K., Skrifvars, M., & Selin, J. F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *63(9)*, 1317–1324.
16. Torres, J., & Rincon, A. F. (2020). Polymer-based composites: PLA and hemp fibers. *Polymer Materials Science*, 15(6), 1234–1255.
17. Wang, C., Ren, Z., Li, S., & Yi, X. (2018). Effect of Ramie Fabric Chemical Treatments on the Physical Properties of Thermoset Polylactic Acid (PLA) Composites. *Aerospace*, 5(3), 93.
18. Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., Sapuan, S. M., Asim, M., & Saba, N. (2018). Natural Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites: A Review. *Polymer Composites – 2018*.
19. Silva, I. D. S., Barros, J. J. P., Albuquerque, A., Jaques, N. G., Fook, M. V. L., & Wellen, R. M. R. (2020). Insights into the curing kinetics of epoxy/PLA: Implications of the networking structure. *Express Polymer Letters*, 14(12), 1180–1196.
20. Trần, V. D., Đoàn, T. Y. O., Nguyễn, P. D. L., & Lê, Đ. L. (2008). Nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme phân hủy sinh học trên cơ sở nhựa polylactic axit gia cường bằng sợi nửa (Neohouzeaua Dulloo): Phần I: Đánh giá ảnh hưởng của phương pháp xử lý đến tính chất sợi nửa dùng để chế tạo vật liệu polyme phân hủy sinh học. *Tạp chí Hóa học*, 46(3), 345–351.
21. Kalia, S., Avérous, L., Njuguna, J., Dufresne, A., & Cherian, B. M. (2011). Natural Fibres, Bio- and Nanocomposites. *Composites Science and Technology*.
22. Wolf, M. H., Castell, O. G., Cea, J., Carrasco, J. C., & Greu, A. R. (2023). Degradation of Plasticised Poly(lactide) Composites with Nanofibrillated Cellulose in Different Hydrothermal Environments. *Journal of Polymers and the Environment*, 31, 2055–2072.
23. Kiattipornpithak, K., Rachtanapun, P., Thanakkasaranee, S., Jantrawut, P., Ruksiriwanich, W., Sommano, S. R., ... & Jantanasakulwong, K. (2023). Bamboo Pulp Toughening Poly(Lactic Acid) Composite Using Reactive Epoxy Resin. *Polymers*, 15, 3789.
24. Nguyen, V. K., Nguyen, T. T., Pham, T. T. H., & Pham, T. T. (2020). Effects of Pulp Fiber and Epoxidized Tung Oil Content on the Properties of Biocomposites Based on Polylactic Acid. *Journal of Composites Science*, 4(2).

25. Patil, A. Y., Banapurmath, N. R., & Shivangi, U. S. (2020). Feasibility Study of Epoxy Coated Poly Lactic Acid as a Sustainable Replacement for River Sand. *Journal of Cleaner Production*, 267, 121750.
26. Li, Z., Ye, X., Meng, C., Zhou, H., Guo, W., Chen, S., Zhang, J., Yan, C., & Dufresne, A. (2020). Effects of Epoxy Resin Cross-Linking Networks on Stereocomplexation of Poly(L-lactic acid)/Poly(D-lactic acid) Racemic Blends. *Polymer International*, pi.6153.
27. Yaacob, N. D., Ismail, H., & Ting, S. S. (2016). Soil Burial of Polylactic Acid/Paddy Straw Powder Biocomposite. *BioResources*, 11(1), 1255–1269.
28. Cruz, F. D. R., Durpekova, S., Dusankova, M., Cisar, J., Drohsler, P., Elich, O., ... & Sedlarik, V. (2023). Renewable Poly(Lactic Acid)-Lignocellulose Biocomposites for the Enhancement of the Water Retention Capacity of the Soil. *Polymers*, 15, 2243.
29. Sanivada, U. K., Mármol, G., Brito, F. P., & Fanguero, R. (2020). PLA Composites Reinforced with Flax and Jute Fibers - A Review of Recent Trends, Processing Parameters and Mechanical Properties. *Polymers*, 12(10), 2373.
30. Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. (2023). Nghiên cứu ứng dụng công nghệ chế tạo polylactic axit từ phế liệu nông lâm nghiệp.
31. Nguyễn, T. H., et al. (2020). Tổng hợp Poly Lactic Acid từ dịch nhựa cây dừa nước tại Kiên Giang. *Tạp chí Khoa học Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh*, 17(2), 121–131.
32. Trần, M. N., & Phạm, T. A. (2021). Tổng hợp poly(D,L-lactic acid) bằng phương pháp trùng hợp mở vòng với xúc tác SnCl₂. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, 15(3), 45–55.
33. Nguyễn, Q. L., & Trần, H. M. (2019). Ảnh hưởng của cấu trúc phân tử đến tính chất của Poly Lactic Acid. *Tạp chí Polymer Việt Nam*, 34(4), 235–243.
34. Trung tâm Thông tin Khoa học và Công nghệ Quốc gia. (2019). Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp nanochitosan/poly(lactic acid) (PLA) tương thích sinh học, định hướng ứng dụng làm thuốc tác dụng kéo dài.