

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đàm Minh Hoàng

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA
VẬT LIỆU POLYMER COMPOSITE SINH HỌC TRÊN CƠ SỞ
POLY(LACTIC ACID)/LIGNOCELLULOSE TỪ VỎ QUẢ CÀ PHÊ**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2026

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đàm Minh Hoàng

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA
VẬT LIỆU POLYMER COMPOSITE SINH HỌC TRÊN CƠ SỞ
POLY(LACTIC ACID)/LIGNOCELLULOSE TỪ VỎ QUẢ CÀ PHÊ**

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. Trần Thị Ý Nhi

2. TS. Trịnh Đức Công

Hà Nội - 2026

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 dưới sự hướng dẫn khoa học của TS.Trần Thị Ý Nhi và TS.Trịnh Đức Công. 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 xin hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Hà Nội, ngày 16 tháng 06 năm 2026

Tác giả luận văn



Đàm Minh Hoàng

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu để hoàn thành luận văn này, tôi đã nhận được rất nhiều sự quan tâm, giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi từ nhiều cá nhân và tập thể.

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Trần Thị Ý Nhi và TS. Trịnh Đức Công, những người đã trực tiếp hướng dẫn, tận tình chỉ bảo, định hướng khoa học và hỗ trợ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn. Sự hướng dẫn quý báu của các thầy, cô không chỉ giúp tôi hoàn thành đề tài mà còn là nền tảng quan trọng cho quá trình nghiên cứu và phát triển học thuật sau này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn PGS.TS. Ngô Trịnh Tùng, Trưởng Phòng Công nghệ Vật liệu Polyme, Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã dành nhiều thời gian, tâm huyết hỗ trợ, góp ý chuyên môn và tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình nghiên cứu. Những ý kiến đóng góp sâu sắc của thầy đã giúp tôi hoàn thiện hơn nội dung và chất lượng của luận văn.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng, các thầy, cô, anh, chị và bạn bè tại Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Học viện Khoa học và Công nghệ đã luôn hỗ trợ, chia sẻ kinh nghiệm và tạo môi trường thuận lợi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 16 tháng 06 năm 2026

Tác giả luận văn



Đàm Minh Hoàng

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT	i
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	iii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	iv
MỞ ĐẦU	1
1. Lý do chọn đề tài	1
2. Mục đích nghiên cứu	2
3. Nội dung nghiên cứu.....	2
4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài	2
5. Những đóng góp của luận văn	2
NỘI DUNG	4
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	4
1.1. Vật liệu polymer composite	4
1.1.1 Khái niệm về vật liệu composite.....	4
1.1.2 Phân loại vật liệu composite	5
1.1.3 Composite nền polymer	6
1.2 Vật liệu trên cơ sở Poly(lactic acid) (PLA)	6
1.2.1 Giới thiệu chung về Poly(lactic acid) (PLA)	6
1.2.2 Các hệ vật liệu trên cơ sở PLA	9
1.3 Lignocellulose từ sinh khối và vỏ quả cà phê.....	10
1.3.1 Lignocellulose.....	10
1.3.2 Phụ phẩm từ quả cà phê	11
1.3.3 Vỏ của quả cà phê	13
1.4 Vật liệu composite sinh học PLA/Lignocellulose	14
1.4.1 Giới thiệu về vật liệu composite sinh học.....	14
1.4.2 Giới thiệu về vật liệu composite sinh học PLA/lignocellulose	15
1.4.3 Tình hình nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam	17
1.4.4 Ứng dụng của vật liệu composite PLA/lignocellulose	18

CHƯƠNG 2 . ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	20
2.1 Đối tượng nghiên cứu	20
2.1.1 Nguyên liệu và hóa chất sử dụng	20
2.1.2 Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu	20
2.2 Phương pháp nghiên cứu	21
2.2.1 Tách lignocellulose từ vỏ quả cà phê.....	21
2.2.2 Chế tạo vật liệu polymer composite PLA/lignocellulose	22
2.2.3 Đánh giá tính chất của vật liệu.....	24
CHƯƠNG 3 . KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	26
3.1 Khảo sát quá trình thu lignocellulose từ vỏ quả cà phê.....	26
3.1.1 Khảo sát cấu trúc lignocellulose thu được	26
3.1.2 Đánh giá hiệu suất lignocellulose thu được.....	27
3.2 Khảo sát cấu trúc, tính chất lý hóa của vật liệu composite.....	28
3.2.1 Khảo sát momen xoắn trong quá trình trộn hợp composite.....	28
3.2.2 Đánh giá tỉ trọng của vật liệu.....	32
3.2.3 Khảo sát cấu trúc của vật liệu qua phổ hồng ngoại (FTIR)	33
3.2.4 Đánh giá tính chất cơ lý của vật liệu composite	36
3.2.5 Đánh giá hình thái học bề mặt phá hủy của vật liệu composite	41
3.2.6 Đánh giá độ bền nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu.....	43
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	48

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tên đầy đủ tiếng Anh	Tên đầy đủ tiếng Việt
AG	Arabinogalactans	
CH	Coffee husk	Vỏ quả cà phê
CN	Cellulose nanocrystals	Cellulose tinh thể nano
CNF	Cellulose nanofiber	Cellulose sợi nano
CPm	Coffee parchment	Vỏ trấu cà phê
CS	Coffee silverskin	Vỏ lụa cà phê
DCP	Dicumyl peroxide	
EB	Elongation at Break	Độ giãn dài khi đứt
FDM	Fused Deposition Modeling	Công nghệ in đùn nóng chảy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
GAE	Gallic acid equivalents	
GalA	Acid galacturonic	
GHG	Greenhouse Gas	Khí nhà kính
GM	Galactomannans	
ICO	International Coffee Organization	Tổ chức cà phê thế giới
LC	Lignocellulose	
MCC	Microcrystalline cellulose	Cellulose vi tinh thể
Mw	Molecular weight	Khối lượng phân tử
ND	Not Determined	Không xác định
PBAT	Poly(butylene adipate-co-terephthalate)	
PCL	Polycaprolactone	

PDLA	Poly(D-lactic acid)	
PDLLA	Poly(D,L-lactic acid)	
PE	Polyethylene	
PEG	Polyethylene glycol	
PET	Polyethylene terephthalate	
PHA	Polyhydroxyalkanoates	
PLA	Poly(lactic acid)	
PLLA	Poly(L-lactic acid)	
PP	Polypropylene	
SCG	Spent Coffee Grounds	Bã cà phê
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
TPS	Thermoplastic starch	
TS	Tensile Strength	Độ bền kéo đứt

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số đặc tính và ứng dụng của PLA[13].....	8
Bảng 2.1. Tỷ lệ các thành phần trong các mẫu PLA/lignocellulose composite.....	24
Bảng 3.1. Kết quả khối lượng mẫu trước và sau khi xử lý bằng kiềm loãng.....	27
Bảng 3.2. Kết quả giá trị tỉ trọng của các mẫu	32
Bảng 3.3. Kết quả đo độ bền va đập Izod của các vật liệu.....	40
Bảng 3.4 Thông số phân hủy nhiệt của vật liệu PLA-LC polymer composite	44

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1 Minh họa các thành phần chính của vật liệu composite.....	4
Hình 1.2 Minh họa một số trạng thái phân bố pha gia cường trong composite[8]	5
Hình 1.3. Sơ đồ tổng hợp PLA từ axit L- và D-Lactic[33].	7
Hình 1.4 Cấu trúc của lignocellulose[26].....	10
Hình 1.5 Sơ đồ minh họa cấu trúc quả cà phê và các sản phẩm phụ thu được từ quá trình chế biến cà phê. Các tỷ lệ phần trăm thể hiện lượng của từng sản phẩm phụ thu được từ quả cà phê tươi[29].	12
Hình 1.6. Các chiến lược biến tính và gắn ghép polyme lên cellulose nanocrystals (CNs). (a) Cellulose nanocrystals (CNs), (b) Biến tính bề mặt trực tiếp (TEMPO, acetyl hóa, silan hóa), (c) Gắn đại phân tử polyme lên bề mặt, (d) Trùng hợp polymer từ CN.	16
Hình 1.7. Một số ứng dụng của vật liệu composite PLA/lignocellulose.....	18
Hình 2.1. Sơ đồ quy trình thu bột lignocellulose từ vỏ quả cà phê	21
Hình 2.2. Quá trình chế tạo composite PLA/lignocellulose.....	23
Hình 3.1. Phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu vỏ cà phê và phần lignocellulose thu được sau khi xử lý kiềm.	26
Hình 3.2. Đường cong mô men xoắn theo thời gian trong quá trình trộn nóng chảy của các hệ PLA/LC với các hàm lượng lignocellulose và DCP khác nhau: (a) PLA-0LC; (b) PLA-10LC; (c) PLA-20LC; (d) PLA-30LC.....	29
Hình 3.3. So sánh phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu composite PLA-20LC có và không có DCP.....	33
Hình 3.4 Cơ chế phản ứng ghép PLA – Cellulose khởi đầu bằng gốc tự do [45], [46].	35
Hình 3.5. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu chế tạo.	37
Hình 3.6. Độ dẫn dài khi đứt của mẫu vật liệu composite.	38
Hình 3.7. Ảnh SEM bề mặt bề gãy của các mẫu: (a) PLA-20LC-0DCP; (b) PLA-20LC-1.5DCP	41
Hình 3.8 Kết quả đo độ bền nhiệt của các vật liệu PLA/LC: (a) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng (TGA); (b) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (DTG).....	43

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong bối cảnh hiện nay, ô nhiễm môi trường do chất thải nhựa đang nổi lên như một vấn đề cấp bách trên quy mô toàn cầu. Đa số các loại polymer truyền thống có nguồn gốc từ nguyên liệu hóa thạch và đặc trưng bởi khả năng phân hủy sinh học hạn chế, dẫn đến hiện tượng tồn lưu kéo dài trong tự nhiên. Trước thực trạng đó, xu hướng nghiên cứu các vật liệu polymer có nguồn gốc sinh học, đồng thời có khả năng phân hủy trong môi trường, đang ngày càng được thúc đẩy và thu hút sự quan tâm rộng rãi.

Poly(lactic acid) (PLA) là một trong những polymer phân hủy sinh học được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhờ có nguồn gốc từ tài nguyên tái tạo, khả năng phân hủy sinh học tốt và tính tương thích sinh học cao. PLA đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như bao bì sinh học, vật liệu y sinh và in 3D. Tuy nhiên, PLA vẫn tồn tại một số hạn chế như tính giòn cao, độ bền va đập thấp và chi phí sản xuất tương đối cao, điều này làm thu hẹp khả năng ứng dụng rộng rãi của vật liệu trong thực tiễn.

Một trong những hướng nghiên cứu hiệu quả nhằm cải thiện tính chất của PLA là chế tạo vật liệu composite bằng cách kết hợp PLA với các nguồn vật liệu sinh khối tự nhiên. Đặc biệt, lignocellulose thu được từ các phụ phẩm nông nghiệp (bã mía, mùn cưa hay sợi thực vật) đã được nghiên cứu với vai trò là pha gia cường trong hệ polymer composite. Việc sử dụng các nguồn vật liệu này không chỉ góp phần cải thiện một số tính chất cơ học của polymer mà còn giúp giảm giá thành vật liệu và tăng tính bền vững của sản phẩm.

Việt Nam hiện là một trong những quốc gia có sản lượng và kim ngạch xuất khẩu cà phê đứng hàng đầu thế giới, do đó lượng phụ phẩm từ quá trình chế biến cà phê, đặc biệt là vỏ quả cà phê, là rất lớn. Tuy nhiên, nguồn phụ phẩm này hiện nay chưa được khai thác hiệu quả và thường bị thải bỏ hoặc sử dụng với giá trị thấp. Trong khi đó, vỏ quả cà phê chứa hàm lượng đáng kể các thành phần lignocellulose như cellulose, hemicellulose và lignin, đây là những thành phần có tiềm năng sử dụng làm pha gia cường trong vật liệu polymer composite.

Vì vậy, việc nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu polymer composite sinh học trên cơ sở poly(lactic acid)/vỏ quả cà phê là cần thiết, nhằm khai thác hiệu quả nguồn phụ phẩm nông nghiệp và định hướng phát triển các vật liệu polymer sinh học thân thiện với môi trường.

2. Mục đích nghiên cứu

Mục đích của nghiên cứu là chế tạo vật liệu polymer composite sinh học trên cơ sở poly(lactic acid)/lignocellulose từ vỏ quả cà phê và khảo sát các tính chất của vật liệu chế tạo được.

3. Nội dung nghiên cứu

Nội dung 1: Nghiên cứu quy trình tách/thu nhận lignocellulose từ vỏ quả cà phê.

Nội dung 2: Chế tạo vật liệu composite PLA/lignocellulose.

Nội dung 3: Khảo sát và đánh giá tính chất của composite chế tạo được.

4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

Poly(lactic acid) (PLA) là một loại polymer được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu tái tạo như tinh bột và đường. Nhờ sở hữu các ưu điểm như khả năng phân hủy trong môi trường, tính tương thích sinh học tốt và dễ dàng gia công bằng nhiều phương pháp khác nhau, PLA đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như bao bì, y sinh và vật liệu sinh học. Tuy nhiên, ở dạng nguyên chất, PLA vẫn tồn tại những hạn chế nhất định, điển hình là độ giòn cao và khả năng chịu va đập kém. Trong bối cảnh đó, một hướng nghiên cứu đang được chú trọng là phát triển vật liệu composite trên cơ sở PLA bằng cách kết hợp với các nguồn sinh khối tự nhiên. Đặc biệt, các vật liệu lignocellulose có nguồn gốc từ phụ phẩm nông nghiệp, với thành phần chủ yếu gồm cellulose, hemicellulose và lignin, được xem là pha gia cường tiềm năng trong hệ composite polymer. Sự hiện diện của các thành phần này có thể góp phần cải thiện một số tính chất cơ học cũng như đặc trưng cấu trúc của vật liệu nền PLA.

Vỏ quả cà phê là một loại phụ phẩm nông nghiệp giàu lignocellulose và có tiềm năng sử dụng trong các hệ vật liệu composite sinh học. Việc sử dụng vỏ quả cà phê làm pha gia cường trong nền polymer PLA không chỉ góp phần tận dụng hiệu quả nguồn phụ phẩm từ ngành công nghiệp chế biến cà phê mà còn giúp phát triển các vật liệu polymer thân thiện với môi trường. Bên cạnh đó, nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu composite trên cơ sở PLA và vỏ quả cà phê còn góp phần làm rõ mối quan hệ giữa thành phần vật liệu và các tính chất đặc trưng của hệ composite, từ đó mở ra khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực như vật liệu bao bì sinh học và vật liệu polymer bền vững.

5. Những đóng góp của luận văn

Luận văn đã nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu polymer composite sinh học trên cơ sở poly(lactic acid) và lignocellulose thu nhận từ vỏ quả cà phê thông qua phương

pháp trộn nóng chảy kết hợp ép nóng. Điểm mới của nghiên cứu nằm ở việc xây dựng hệ vật liệu composite sử dụng đồng thời chất khơi mào gốc tự do dicumyl peroxide (DCP) và chất hóa dẻo polyethylene glycol (PEG), qua đó từng bước làm rõ cơ chế tương tác và vai trò cộng hưởng của các phụ gia trong việc cải thiện tính tương hợp pha giữa PLA và lignocellulose.

Kết quả cho thấy DCP góp phần tăng cường liên kết liên pha thông qua cơ chế ghép mạch gốc tự do, trong khi PEG cải thiện tính dẻo và khả năng gia công. Sự kết hợp này giúp hạn chế suy giảm cơ tính khi tăng hàm lượng lignocellulose và cải thiện độ đồng nhất vi cấu trúc của vật liệu.

Nghiên cứu góp phần làm rõ mối quan hệ thành phần – cấu trúc – tính chất của hệ PLA/lignocellulose và cung cấp cơ sở cho việc phát triển vật liệu composite sinh học từ phụ phẩm nông nghiệp.

NỘI DUNG

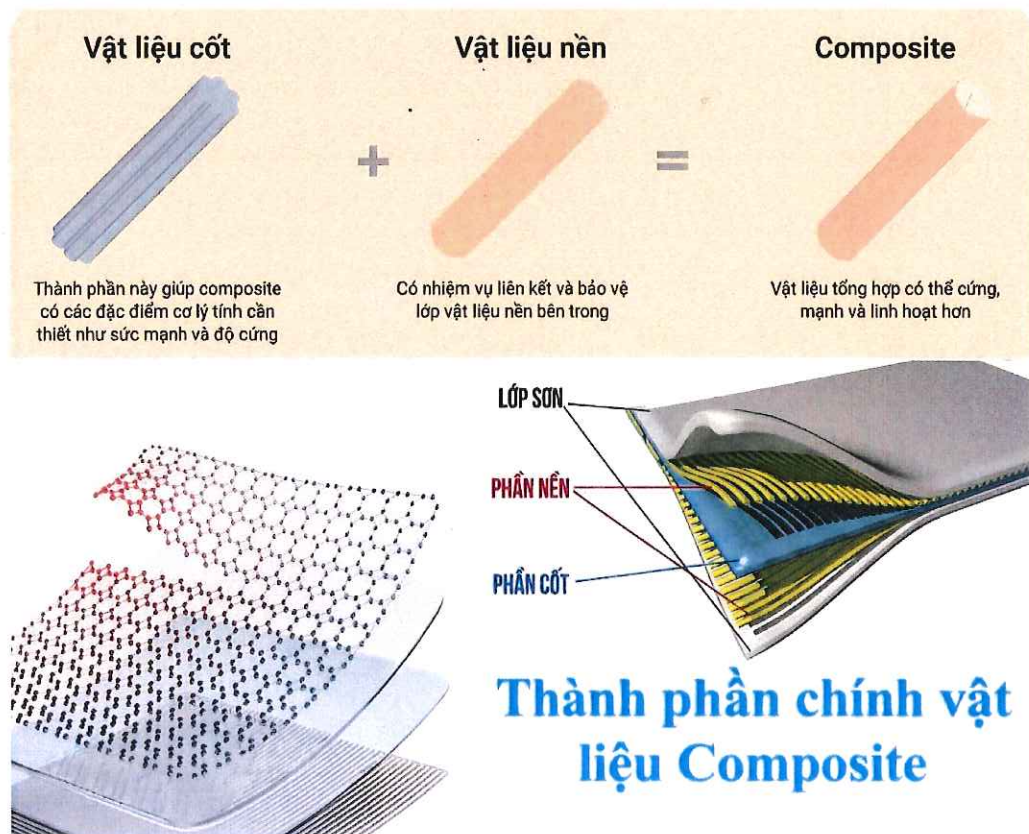
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Vật liệu polymer composite

1.1.1 Khái niệm về vật liệu composite

Vật liệu composite là hệ vật liệu được tạo thành từ sự kết hợp của hai hay nhiều pha vật chất khác nhau về bản chất hóa học hoặc tính chất vật lý, trong đó các pha này không hòa tan hoàn toàn vào nhau mà tồn tại riêng biệt, được phân cách bởi một bề mặt tiếp xúc rõ ràng. Sự kết hợp này nhằm mục đích tận dụng và phát huy các ưu điểm của từng thành phần, từ đó tạo ra một vật liệu mới có tính chất vượt trội hơn so với từng pha riêng lẻ[1].

Thông thường, vật liệu composite bao gồm hai thành phần cơ bản: pha nền (matrix) và pha gia cường (reinforcement). Pha nền đóng vai trò liên kết các thành phần, truyền tải ứng suất và bảo vệ pha gia cường khỏi tác động của môi trường, trong khi pha gia cường có chức năng nâng cao các tính chất cơ học như độ bền kéo, độ cứng và khả năng chịu tải của vật liệu. Nhờ sự tương tác giữa hai pha này, composite có thể đạt được sự cân bằng tối ưu giữa độ bền, khối lượng và khả năng gia công[1].



Hình 1.1 Minh họa các thành phần chính của vật liệu composite

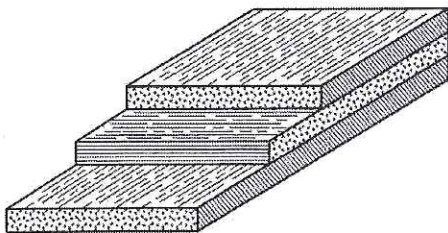
Khác với vật liệu đồng nhất, tính chất của vật liệu composite phụ thuộc mạnh vào bản chất của từng pha, hình thái và kích thước của pha gia cường, cũng như mức độ tương tác tại bề mặt phân cách giữa các pha. Chính vì vậy, việc thiết kế và kiểm soát cấu trúc vi mô của composite đóng vai trò then chốt trong việc định hướng và tối ưu hóa tính chất của vật liệu cho các ứng dụng cụ thể[1].

1.1.2 Phân loại vật liệu composite

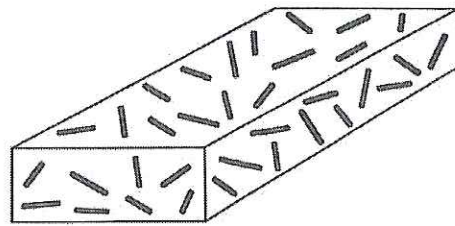
Vật liệu composite được phân loại chủ yếu dựa trên bản chất pha nền và dạng pha gia cường, qua đó làm cơ sở cho việc lựa chọn và thiết kế vật liệu phù hợp với từng mục đích ứng dụng cụ thể[2], [3].

Dựa trên bản chất pha nền, vật liệu composite được chia thành ba nhóm chính: composite nền polymer, nền kim loại và nền gốm. Composite nền polymer là loại phổ biến nhất, sử dụng polymer nhiệt dẻo hoặc nhiệt rắn làm pha nền, với ưu điểm khối lượng nhẹ, dễ gia công và chi phí thấp, nên được ứng dụng rộng rãi[4], [5]. Composite nền kim loại có pha nền là kim loại hoặc hợp kim, kết hợp với các pha gia cường như sợi gốm hoặc hạt cứng, mang lại độ bền cao, khả năng chịu nhiệt và chống mài mòn tốt, phù hợp với các ứng dụng trong điều kiện khắc nghiệt[3], [6]. Composite nền gốm có khả năng chịu nhiệt và ổn định hóa học cao, tuy nhiên tính giòn lớn nên thường được thiết kế để cải thiện độ bền va đập và chống nứt, chủ yếu dùng trong các lĩnh vực công nghệ cao[4], [7].

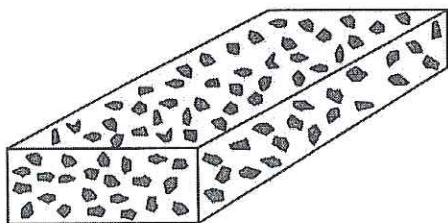
Pha gia cường dạng sợi liên tục



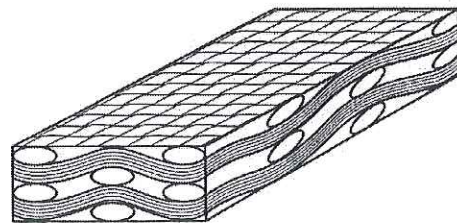
Pha gia cường dạng sợi gián đoạn



Pha gia cường dạng hạt



Pha gia cường dạng lớp



Hình 1.2 Minh họa một số trạng thái phân bố pha gia cường trong composite[8]

Bên cạnh pha nền, hình thái của pha gia cường cũng là tiêu chí quan trọng để phân loại vật liệu composite, bao gồm composite cốt sợi, composite cốt hạt và composite

dạng lớp (minh họa trong Hình 1.2). Composite cốt sợi sử dụng các sợi có tỷ lệ chiều dài/đường kính lớn như sợi thủy tinh, sợi carbon hoặc sợi tự nhiên, giúp tăng đáng kể độ bền kéo và mô đun đàn hồi, đặc biệt theo phương sợi[2], [8], [9]. Composite cốt hạt gồm các hạt gia cường phân tán trong pha nền, có tác dụng cải thiện độ cứng, khả năng chống mài mòn và ổn định kích thước, tuy nhiên hiệu quả gia cường thường thấp hơn so với cốt sợi[8], [9]. Composite dạng lớp được tạo thành từ nhiều lớp vật liệu xếp chồng theo trật tự nhất định, cho phép tối ưu hóa tính chất theo các hướng khác nhau, phù hợp với các ứng dụng chịu tải phức tạp[2], [8], [10], [11].

1.1.3 Composite nền polymer

Composite nền polymer là nhóm vật liệu phổ biến và có tính ứng dụng cao, trong đó polymer đóng vai trò pha nền liên kết và phân bố pha gia cường. Tùy theo đặc tính nhiệt, polymer nền được chia thành nhựa nhiệt dẻo (như PE, PP, PLA) có khả năng tái gia công và nhựa nhiệt rắn (như epoxy, polyester) có cấu trúc mạng bền vững sau đóng rắn[4], [12].

So với composite nền kim loại và gốm, composite nền polymer có ưu điểm về khối lượng nhẹ, dễ gia công và chi phí thấp, nên được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Tuy nhiên, vật liệu này vẫn hạn chế về khả năng chịu nhiệt và độ bền cơ học trong điều kiện khắc nghiệt[4], [5].

Trong xu hướng phát triển bền vững, composite nền polymer đang được định hướng sử dụng các polymer sinh học. Trong đó, PLA là vật liệu tiêu biểu nhờ khả năng phân hủy sinh học và nguồn gốc tái tạo, đặc biệt khi kết hợp với sợi tự nhiên, tạo nên các hệ composite sinh học có tiềm năng ứng dụng cao[2].

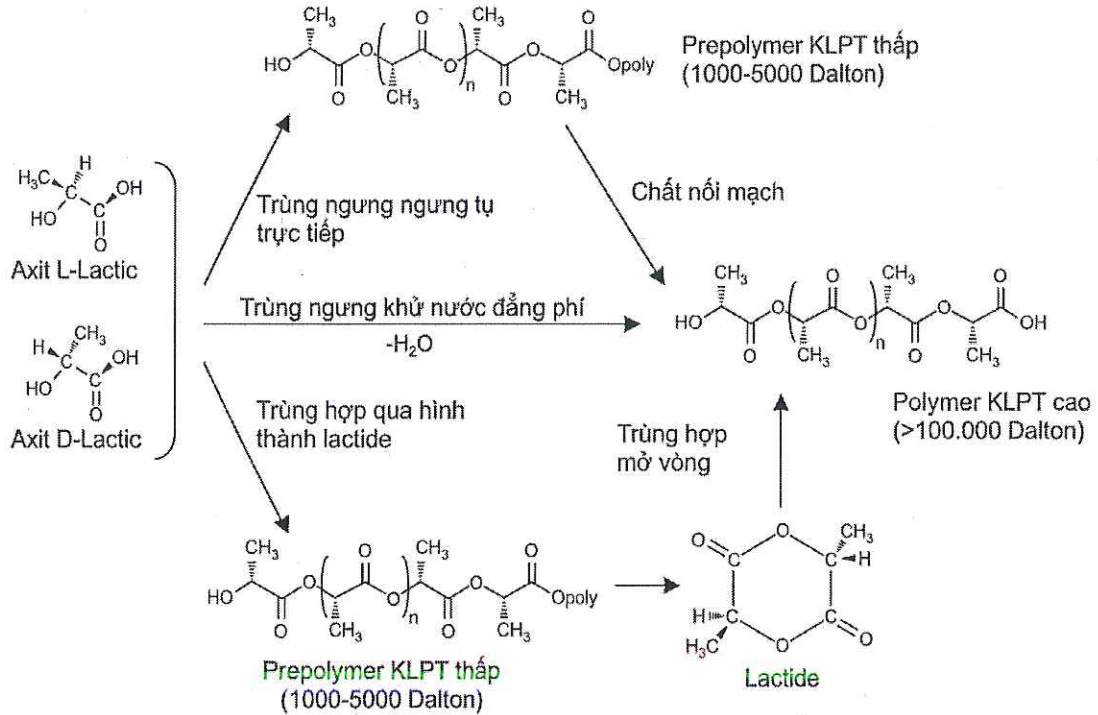
1.2 Vật liệu trên cơ sở Poly(lactic acid) (PLA)

1.2.1 Giới thiệu chung về Poly(lactic acid) (PLA)

Poly(lactic acid) (PLA) là một trong những polymer phân hủy sinh học được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất hiện nay, nhờ có nguồn gốc từ tài nguyên tái tạo và khả năng thay thế các polymer có nguồn gốc từ dầu mỏ. PLA được tổng hợp chủ yếu từ acid lactic, một hợp chất có thể thu nhận thông qua quá trình lên men các nguồn nguyên liệu giàu tinh bột như ngô, sắn hoặc mía. Chính vì vậy, PLA được xem là vật liệu sinh học thân thiện với môi trường, phù hợp với xu hướng phát triển bền vững và kinh tế tuần hoàn[13].

Về mặt cấu trúc hóa học, PLA là một polyester mạch thẳng, được hình thành từ các đơn vị lặp lại của acid lactic thông qua liên kết ester. Tùy thuộc vào cấu hình lập thể của monomer (L-lactic acid, D-lactic acid hoặc hỗn hợp của chúng), PLA có thể tồn tại

dưới nhiều dạng khác nhau như poly(L-lactic acid) (PLLA), poly(D-lactic acid) (PDLA) hoặc poly(D,L-lactic acid) (PDLLA). Sự khác biệt về cấu trúc lập thể này ảnh hưởng đáng kể đến mức độ kết tinh, nhiệt độ nóng chảy cũng như các tính chất cơ học của vật liệu[13].



Hình 1.3. Sơ đồ tổng hợp PLA từ axit L- và D-Lactic[33].

PLA có thể được tổng hợp thông qua hai con đường chính: trùng ngưng trực tiếp acid lactic và trùng ngưng mở vòng lactide (Hình 1.3). Trong đó, phương pháp trùng ngưng mở vòng thường được sử dụng phổ biến hơn do cho phép kiểm soát hiệu quả khối lượng phân tử và sự phân bố của sản phẩm, từ đó nâng cao tính chất cơ học và khả năng gia công của polymer, từ đó cải thiện tính chất cơ học và khả năng gia công của vật liệu[14].

PLA có nhiều ưu điểm đáng chú ý như độ bền cơ học tương đối cao, mô đun đàn hồi lớn, độ trong suốt tốt và tương thích với nhiều công nghệ gia công polymer thông dụng như ép phun, ép đùn, đúc màng và in 3D. Bên cạnh đó, PLA có khả năng phân hủy sinh học trong những điều kiện thích hợp bằng cơ chế thủy phân các liên kết ester trong mạch polymer, tạo ra các sản phẩm cuối cùng như CO_2 , nước và sinh khối. Điều này giúp hạn chế tác động tiêu cực tới môi trường [13].

Tuy nhiên, bên cạnh các ưu điểm trên, PLA vẫn tồn tại một số hạn chế đáng kể. Vật liệu có tính giòn cao, độ bền va đập thấp và khả năng chịu nhiệt hạn chế, với nhiệt độ biến dạng nhiệt tương đối thấp so với nhiều polymer kỹ thuật. Ngoài ra, tốc độ phân hủy của PLA trong điều kiện tự nhiên còn chậm, đòi hỏi các điều kiện xử lý phù hợp để

đạt hiệu quả phân hủy tối ưu. Chính những hạn chế này đã thúc đẩy các nghiên cứu tập trung vào việc cải thiện tính chất của PLA bằng những phương pháp như pha trộn (blend), gia cường bằng vật liệu tự nhiên hoặc sử dụng các chất biến tính và phụ gia[13], [15], [16].

Nhờ những đặc tính trên, PLA đã được ứng dụng trong những lĩnh vực khác nhau như bao bì thực phẩm, vật liệu y sinh, vật liệu cấy ghép sinh học và công nghệ in 3D. Bảng 1.1 dưới đây minh họa một số ứng dụng tiêu biểu của PLA.

Bảng 1.1. Một số đặc tính và ứng dụng của PLA[13].

Lĩnh vực	Đặc tính	Ý tưởng sản phẩm	Ứng dụng
Bao bì và hộp đựng	Trong suốt	Tiết kiệm tài nguyên hóa thạch	Bao bì rau củ, khay thực phẩm, màng bọc (co rút, bọc chồng), cán giấy
	Nguồn gốc thực vật	Giảm phát thải khí nhà kính (GHG)	Lưới cắt cho màng bọc và phong bì có cửa sổ
	Nhiệt lượng cháy thấp	Thiết kế sản phẩm không cần phân loại khi thải bỏ	
Phân hủy sinh học	Phân hủy được trong môi trường ủ phân	Tiết kiệm lao động, Chu trình sinh học	Túi ủ phân và lưới nhà bếp
Nông nghiệp và kỹ thuật dân dụng	Nguồn gốc thực vật		Màng phủ đất, chậu urom không dệt, bao cát, thiết bị thoát nước
Độ bền	Phân hủy được trong môi trường kiềm	Hiệu quả công việc, Tiết kiệm tài nguyên hóa thạch	Mặt nạ che phủ
	Nguồn gốc thực vật		Ô tô, thiết bị điện, thẻ, sợi
	Cảm giác mềm mại	Giảm phát thải khí nhà kính (GHG), Thiết kế sản phẩm từ vật liệu tự nhiên	

Để mở rộng phạm vi ứng dụng của PLA, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc cải thiện và điều chỉnh tính chất của vật liệu thông qua các phương pháp như phối trộn

polymer, biến tính hóa học hoặc phát triển vật liệu composite với các pha gia cường khác nhau. Trong đó, việc sử dụng các vật liệu lignocellulose từ sinh khối tự nhiên được xem là hướng tiếp cận hiệu quả, vừa nâng cao tính chất cơ học, vừa góp phần giảm chi phí và tăng tính bền vững của hệ vật liệu.

1.2.2 Các hệ vật liệu trên cơ sở PLA

Để mở rộng phạm vi ứng dụng của PLA, nhiều hướng nghiên cứu đã được phát triển, trong đó các hệ vật liệu trên cơ sở PLA có thể được chia thành ba nhóm chính: PLA nguyên chất, hệ polymer pha trộn (blend) và hệ composite gia cường. PLA nguyên chất được sử dụng rộng rãi nhờ độ bền kéo cao, độ trong suốt tốt và khả năng gia công thuận lợi, tuy nhiên khả năng biến dạng còn hạn chế, làm giảm hiệu quả trong các ứng dụng yêu cầu độ dẻo và độ dai cao.

Do đó, các hệ polymer pha trộn đã được phát triển nhằm cải thiện tính dẻo và khả năng chịu va đập của PLA. Việc pha trộn PLA với các polymer có độ linh động chuỗi cao như PBAT, PCL hoặc TPS có thể làm tăng độ giãn dài khi đứt và giảm xu hướng nứt gãy. Tuy nhiên, do sự khác biệt về bản chất hóa học, các hệ blend thường gặp vấn đề không tương hợp pha, dẫn đến hiện tượng tách pha và làm suy giảm tính chất cơ học nếu không có sự hỗ trợ của các chất tương hợp [16], [17], [18].

Trong xu hướng này, các hệ composite trên cơ sở PLA được nghiên cứu nhằm nâng cao độ cứng, độ bền cơ học và tối ưu chi phí vật liệu. Trong các hệ này, PLA đóng vai trò pha nền, còn pha gia cường có thể là sợi tổng hợp hoặc vật liệu sinh học như cellulose, lignocellulose và các phụ phẩm nông nghiệp. Đặc biệt, lignocellulose được đánh giá là nguồn gia cường tiềm năng nhờ tính sẵn có, giá thành thấp và cấu trúc sợi giúp tăng cường độ cứng của vật liệu [19], [20], [21].

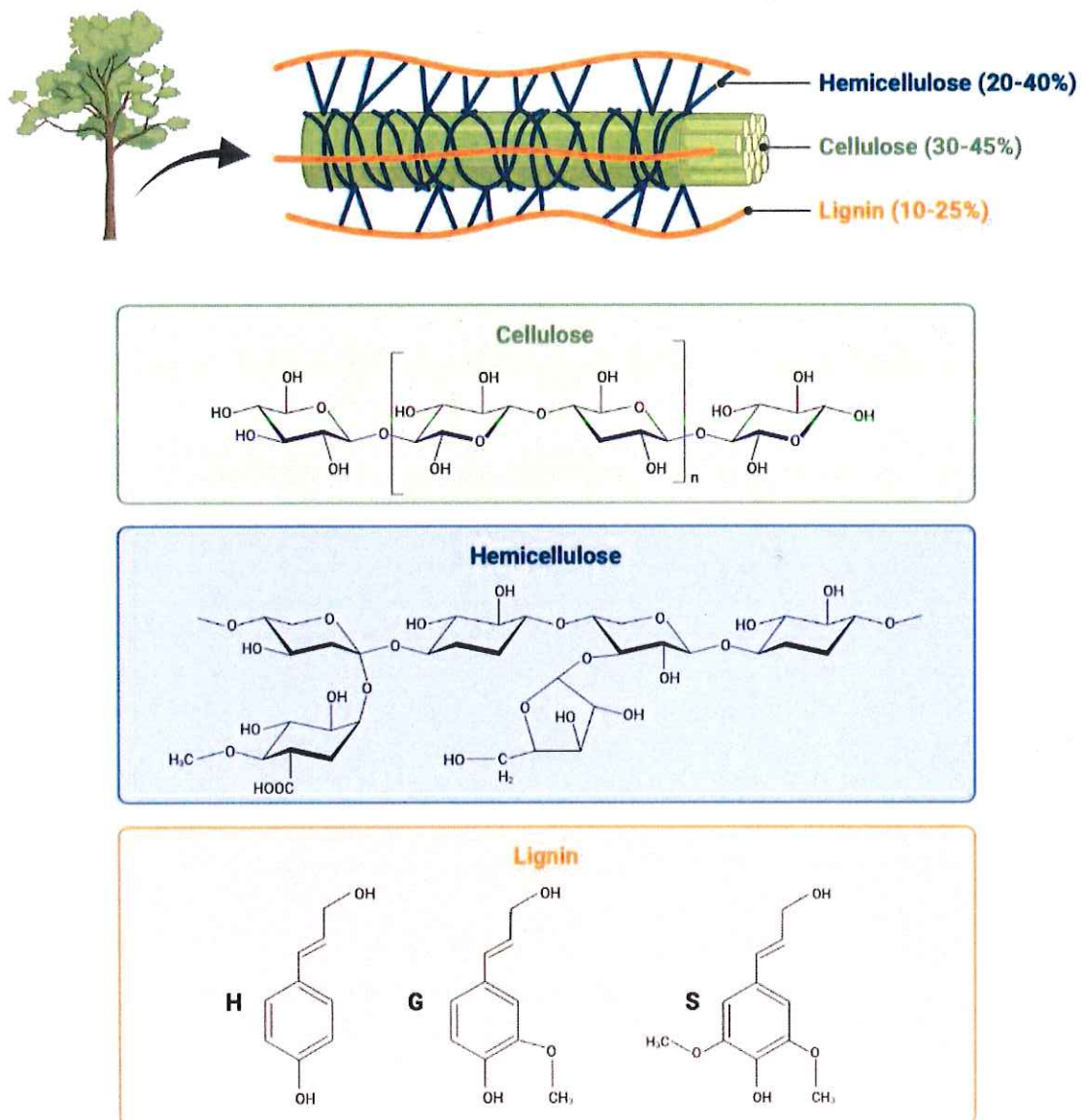
Tuy nhiên, thách thức lớn nhất của hệ composite PLA/lignocellulose là sự không tương hợp giữa hai pha, bắt nguồn từ sự khác biệt về tính chất bề mặt. Điều này dẫn đến sự phân tán không đồng đều của pha gia cường, hình thành các khuyết tật vi mô và làm giảm hiệu quả truyền ứng suất trong vật liệu. Vì vậy, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc cải thiện tương tác liên pha thông qua các phương pháp xử lý bề mặt hoặc biến tính hóa học nhằm nâng cao độ bám dính giữa các pha [22], [23].

Nhìn chung, vật liệu composite PLA gia cường lignocellulose được đánh giá là hướng nghiên cứu có triển vọng trong lĩnh vực vật liệu sinh học bền vững. Tuy nhiên, việc kiểm soát cấu trúc liên pha và tối ưu hóa tính chất vật liệu vẫn là yếu tố then chốt cần được nghiên cứu sâu hơn để nâng cao hiệu năng và khả năng ứng dụng thực tế của hệ vật liệu này.

1.3 Lignocellulose từ sinh khối và vỏ quả cà phê

1.3.1 Lignocellulose

Lignocellulose được xem là thành phần cấu trúc chủ yếu trong sinh khối thực vật, bao gồm ba hợp phần chính là cellulose, hemicellulose và lignin, liên kết chặt chẽ tạo nên một hệ vật liệu tự nhiên có cấu trúc phân cấp và độ bền cơ học cao (Minh họa theo hình 1.4). Các nguồn lignocellulose phổ biến có thể kể đến như gỗ, rơm rạ, trấu, bã mía và các phụ phẩm nông nghiệp khác, trong đó vỏ quả cà phê là một dạng sinh khối giàu lignocellulose[24], [25].



Hình 1.4 Cấu trúc của lignocellulose[26]

Trong cấu trúc lignocellulose, cellulose là thành phần chính, tồn tại dưới dạng các vi sợi có trật tự cao, đóng vai trò quyết định đến độ bền và độ cứng của vật liệu. Hemicellulose là polysaccharide có cấu trúc vô định hình hơn, có vai trò liên kết các vi

sợi cellulose, trong khi lignin là hợp chất polyphenol có tính kỵ nước, hoạt động như một chất kết dính tự nhiên, giúp tăng độ bền và khả năng chống phân hủy sinh học của thành tế bào thực vật. Sự kết hợp giữa ba thành phần này tạo nên một hệ vật liệu có tính chất cơ học và hóa học đặc trưng, đồng thời cũng gây ra những thách thức nhất định trong quá trình xử lý và ứng dụng[24], [25], [26].

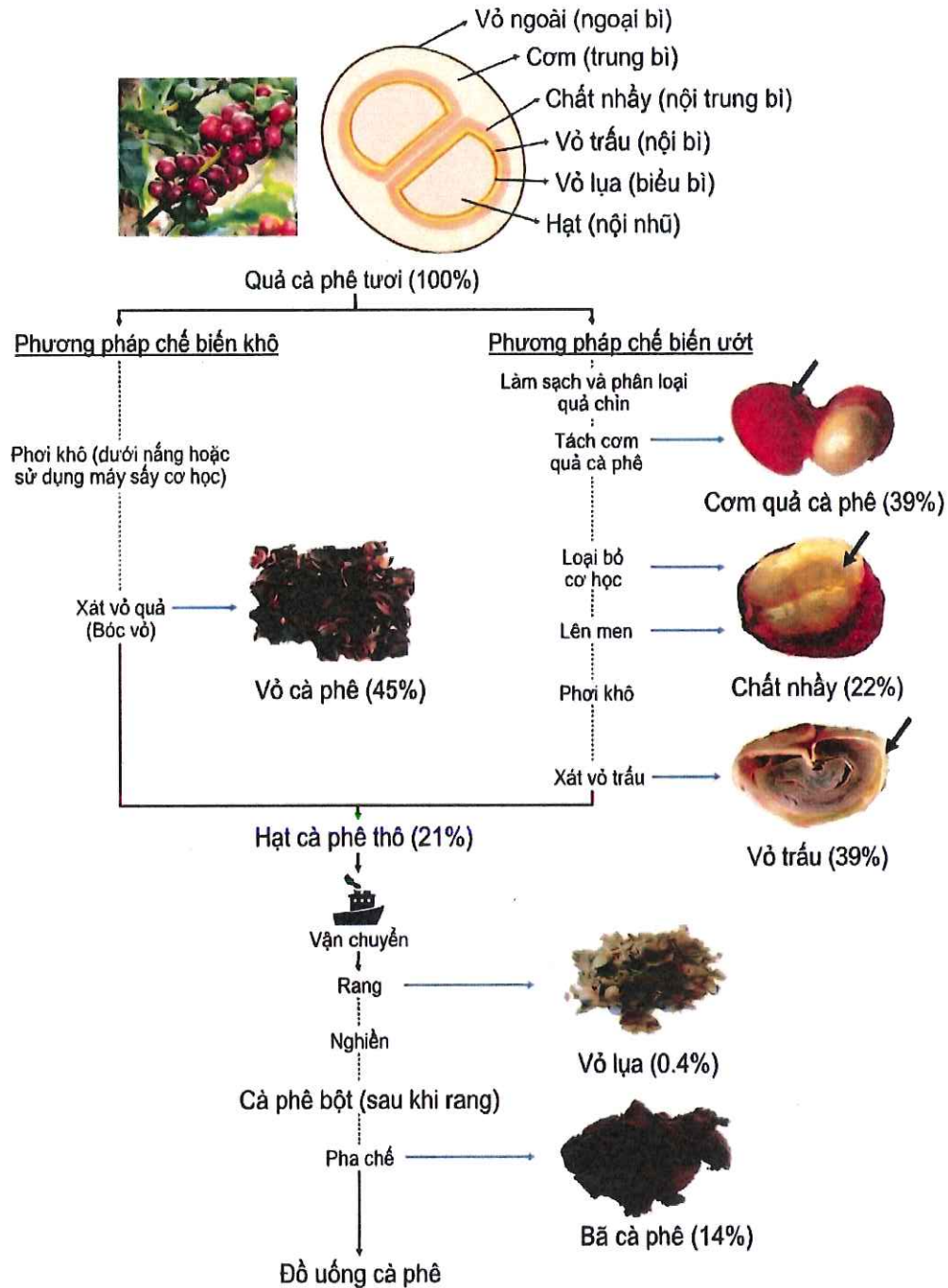
Nhờ nguồn gốc tái tạo, chi phí thấp và khả năng phân hủy sinh học, lignocellulose đang được xem là một trong các pha gia cường có tiềm năng ứng dụng cho các hệ composite sinh học. Tuy nhiên, do trên bề mặt cellulose và hemicellulose, lignocellulose có nhiều nhóm hydroxyl ($-OH$), lignocellulose có tính ưa nước, dẫn đến sự không tương hợp với nhiều loại polymer nền kỵ nước như poly(lactic acid) (PLA). Hệ quả là vật liệu composite dễ xuất hiện hiện tượng phân tán không đồng đều và liên kết liên pha yếu trong composite. Vì vậy, việc làm rõ đặc trưng cấu trúc và tính chất của lignocellulose có nguồn gốc sinh khối được xem là cơ sở khoa học quan trọng nhằm định hướng các giải pháp xử lý, qua đó nâng cao khả năng tương hợp trong hệ composite[24], [26], [27].

1.3.2 Phụ phẩm từ quả cà phê

Ngành công nghiệp cà phê là một trong những ngành thực phẩm lớn trên thế giới, bao gồm hai công đoạn chính: xử lý quả cà phê để thu hồi hạt tại các quốc gia sản xuất và quá trình rang, pha chế tại các quốc gia tiêu thụ. Theo Tổ chức Cà phê Quốc tế (ICO), sản lượng cà phê toàn cầu đạt khoảng 169 triệu bao (60 kg/bao) trong niên vụ 2019/2020[28]. Quy mô sản xuất lớn này đồng thời tạo ra lượng phụ phẩm đáng kể trong quá trình chế biến cà phê (Hình 1.5).

Thành phần chính của vỏ quả cà phê bao gồm cellulose, hemicellulose và lignin. Cellulose là một polysaccharide tự nhiên có cấu trúc mạch thẳng và khả năng tạo mạng lưới liên kết hydro mạnh, mang lại độ bền cơ học cao cho vật liệu. Hemicellulose là một polymer phân nhánh có cấu trúc phức tạp hơn, trong khi lignin là một hợp chất polymer thơm có vai trò liên kết và bảo vệ cấu trúc của thành tế bào thực vật. Nhờ sự kết hợp của các thành phần này, vật liệu lignocellulose từ vỏ cà phê có thể đóng vai trò như một pha gia cường tiềm năng trong vật liệu composite polymer.

Ngoài ra, vỏ cà phê còn chứa một số hợp chất hữu cơ khác như polyphenol, caffeine và các hợp chất có hoạt tính chống oxy hóa. Những thành phần này có thể góp phần cải thiện một số tính chất của vật liệu composite khi được dùng dưới vai trò phụ gia hoặc pha gia cường.



Hình 1.5 Sơ đồ minh họa cấu trúc quả cà phê và các sản phẩm phụ thu được từ quá trình chế biến cà phê. Các tỷ lệ phần trăm thể hiện lượng của từng sản phẩm phụ thu được từ quả cà phê tươi[29].

Trong hình 1.5 đã trình bày tổng quan cấu trúc của quả cà phê cũng như các sản phẩm phụ phát sinh trong quá trình chế biến, bao gồm vỏ quả, chất nhầy, vỏ trấu, vỏ lụa và bã cà phê. Các phụ phẩm này có nguồn gốc từ các lớp cấu trúc khác nhau của quả và chiếm tỷ lệ khối lượng đáng kể, do đó được xem là nguồn sinh khối tiềm năng.

Trong đó, các thành phần như vỏ quả, vỏ trấu và bã cà phê chứa hàm lượng đáng kể các hợp chất lignocellulose, bao gồm cellulose, hemicellulose và lignin. Đây là những thành phần có giá trị cao, có thể được thu hồi và sử dụng làm nguyên liệu cho các hệ vật liệu sinh học.

1.3.3 Vỏ của quả cà phê

Trong cấu trúc của vỏ quả cà phê, các lớp bao bọc bên ngoài hạt thể hiện sự khác biệt đáng kể về nguồn gốc hình thành, thành phần hóa học cũng như đặc tính vật lý. Trong đó, hai thành phần được quan tâm nhiều nhất là vỏ trấu (coffee parchment – CPM) và vỏ lụa (coffee silverskin – CS), do chúng chiếm tỷ lệ đáng kể trong quá trình chế biến và có tiềm năng trong lĩnh vực vật liệu. Vỏ trấu được hình thành trong giai đoạn sau xử lý và sấy khô, có cấu trúc tương đối cứng và giàu lignocellulose, trong khi vỏ lụa là lớp mỏng bao quanh nhân cà phê, phát sinh chủ yếu trong quá trình rang và có thành phần hóa học đặc trưng với hàm lượng cellulose và các hợp chất có hoạt tính sinh học cao. Sự khác nhau về cấu trúc và thành phần giữa hai loại vỏ này ảnh hưởng tới khả năng tương tác với pha nền polymer, từ đó quyết định hiệu quả của chúng khi được dùng làm pha gia cường trong các hệ vật liệu composite sinh học[29], [30].

Vỏ quả cà phê là dạng phế phẩm thu được trong quá trình xử lý và chế biến hạt cà phê, phát sinh qua các công đoạn như tách vỏ, sấy và rang. Thành phần này bao gồm nhiều lớp cấu trúc bao bọc bên ngoài hạt, trong đó hai thành phần tiêu biểu là vỏ trấu (coffee parchment – CPM) và vỏ lụa (coffee silverskin – CS). Về bản chất, vỏ quả cà phê là lignocellulose, chứa chủ yếu cellulose, hemicellulose và lignin, cùng với một lượng nhỏ protein, lipid, tro và các hợp chất có hoạt tính sinh học như caffeine và polyphenol. Nhờ đặc điểm giàu polysaccharide và có cấu trúc xơ sợi, vỏ cà phê được đánh giá là nguồn nguyên liệu tiềm năng trong các nghiên cứu tái sử dụng[30], [31], [32].

Vỏ trấu cà phê (Coffee parchment – CPM) là phần nội quả dạng sợi bao bọc lớp biểu bì và nội nhũ của quả cà phê. Phụ phẩm này được thu được sau quá trình sấy khô và tách vỏ hạt cà phê[30].

Hàm lượng ẩm của vỏ trấu cà phê khá thấp (9% khối lượng). Ở trạng thái khô, vỏ trấu chứa các thành phần xylan (35%), lignin (32%) và cellulose (12%)[29]. Tro của vỏ trấu chiếm khoảng 1%[29], [30], cho thấy tính chất không tan của vỏ trấu, với khả năng ứng dụng tiềm năng trong phát triển vật liệu nhựa sinh học dùng cho bao bì thực phẩm. Vỏ trấu của quả cà phê có độ giữ nước cao ($3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) và độ giữ dầu cao ($4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$)[19], cho phép sử dụng như một lớp màng chắn, tránh sự ngưng tụ hơi nước bên trong bao bì, làm chậm quá trình lão hóa và hạn chế sự di chuyển của chất béo từ thực phẩm giàu dầu

mỡ. Ngoài ra, vỏ trấu còn chứa caffeine (0,13%) và các hợp chất phenolic (2 mg·g⁻¹ GAE), gồm acid gallic, acid chlorogenic, acid p-coumaric và acid sinapic[23], có hoạt tính chống oxy hóa. Có thể thấy rằng, tiềm năng tận dụng vỏ trấu là đáng kể.

Vỏ lụa hay lớp da bạc của quả cà phê (Coffee silverskin - CS) là một lớp mỏng bao quanh bên ngoài hạt cà phê, là phụ phẩm phổ biến nhất sinh ra trong quá trình rang cà phê. Vỏ lụa cà phê có hàm lượng ẩm thấp (4–7% khối lượng), thuận lợi cho bảo quản và sử dụng trực tiếp [18]. Thành phần của vỏ lụa tương tự vỏ trấu do vị trí của chúng gần nhau trong quả cà phê. Ở trạng thái khô, vỏ lụa chứa polysaccharide (40%), chủ yếu là cellulose (59%), với một lượng nhỏ xylose (19%), arabinose (9%), galactose (9%) và mannose (4%)[32]. Hiện chưa có thông tin về cấu trúc liên kết glycosid của polysaccharide trong vỏ lụa. Vỏ lụa cà phê cũng chứa lignin (29%)[19], protein (19%), lipid (2–5%), và tro khoảng 5–7%[19], [23], [32]. Ngoài ra, vỏ lụa có chứa caffeine (1%) và hợp chất phenolic (2% w/w GAE), trong đó có acid chlorogenic như 3-O-caffeoylquinic acid và 4-O-caffeoylquinic acid [21]. Trong phần cơm và vỏ quả cà phê, hàm lượng protein của vỏ lụa có thể được đánh giá cao hơn thực tế do sự hiện diện của các hợp phần chứa nitơ không phải protein, gây sai lệch khi định lượng trong các mẫu chưa tinh chế. Hàm lượng lipid cao trong vỏ lụa so với vỏ trấu là do vị trí gần nhân cà phê (endosperm), với tỷ lệ lipid đáng kể (8–18% khối lượng của nhân cà phê khô xanh)[19], [30], [32]. Do vỏ lụa phát sinh từ quá trình rang, nó còn chứa melanoidin (5%), các polyme dị thể hình thành thông qua phản ứng Maillard trong khi rang [21].

1.4 Vật liệu composite sinh học PLA/Lignocellulose

1.4.1 Giới thiệu về vật liệu composite sinh học

Vật liệu composite sinh học (biocomposites) là hệ vật liệu được tạo thành từ pha nền polymer có nguồn gốc sinh học hoặc có khả năng phân hủy sinh học kết hợp với pha gia cường tự nhiên. Pha nền thường là các polymer như PLA, PHA hoặc tinh bột biến tính, trong khi pha gia cường phổ biến là lignocellulose hoặc các sợi thực vật. Sự kết hợp này giúp cải thiện tính chất cơ học, nhiệt và tính bền vững của vật liệu so với từng thành phần riêng lẻ[12], [18], [33].

Về bản chất, composite sinh học tuân theo nguyên lý chung của vật liệu composite, trong đó pha nền đóng vai trò liên kết và truyền ứng suất, còn pha gia cường tăng cường độ bền và độ cứng. Điểm khác biệt chính so với composite truyền thống là các thành phần đều có nguồn gốc tái tạo và có khả năng phân hủy sinh học, góp phần giảm thiểu tác động môi trường[12], [33], [34].

Ngoài ra, vật liệu composite sinh học có ưu điểm về khối lượng riêng thấp, tỷ số

độ bền/khối lượng cao và khả năng gia công tương thích với các công nghệ polymer thông dụng. Đặc biệt, các vật liệu gia cường trên cơ sở cellulose như MCC, CN và CNF có khả năng cải thiện đáng kể tính chất cơ học và khả năng chắn khí nhờ cấu trúc tinh thể cao và diện tích bề mặt lớn [33], [35].

1.4.2 Giới thiệu về vật liệu composite sinh học PLA/lignocellulose

Trong các hệ composite sinh học, PLA thường được lựa chọn làm pha nền nhờ tính chất cơ học và khả năng gia công thuận lợi. Tuy nhiên, các hạn chế về độ giòn và chi phí đã thúc đẩy việc kết hợp PLA với các nguồn sinh khối tự nhiên, đặc biệt là lignocellulose. Trong hệ composite PLA/lignocellulose, PLA đóng vai trò pha nền, còn lignocellulose – bao gồm cellulose, hemicellulose và lignin – là pha gia cường có nguồn gốc từ các phụ phẩm nông nghiệp. Việc bổ sung lignocellulose không chỉ góp phần tăng độ cứng mà còn giúp giảm giá thành và nâng cao tính bền vững của vật liệu[12], [36], [37].

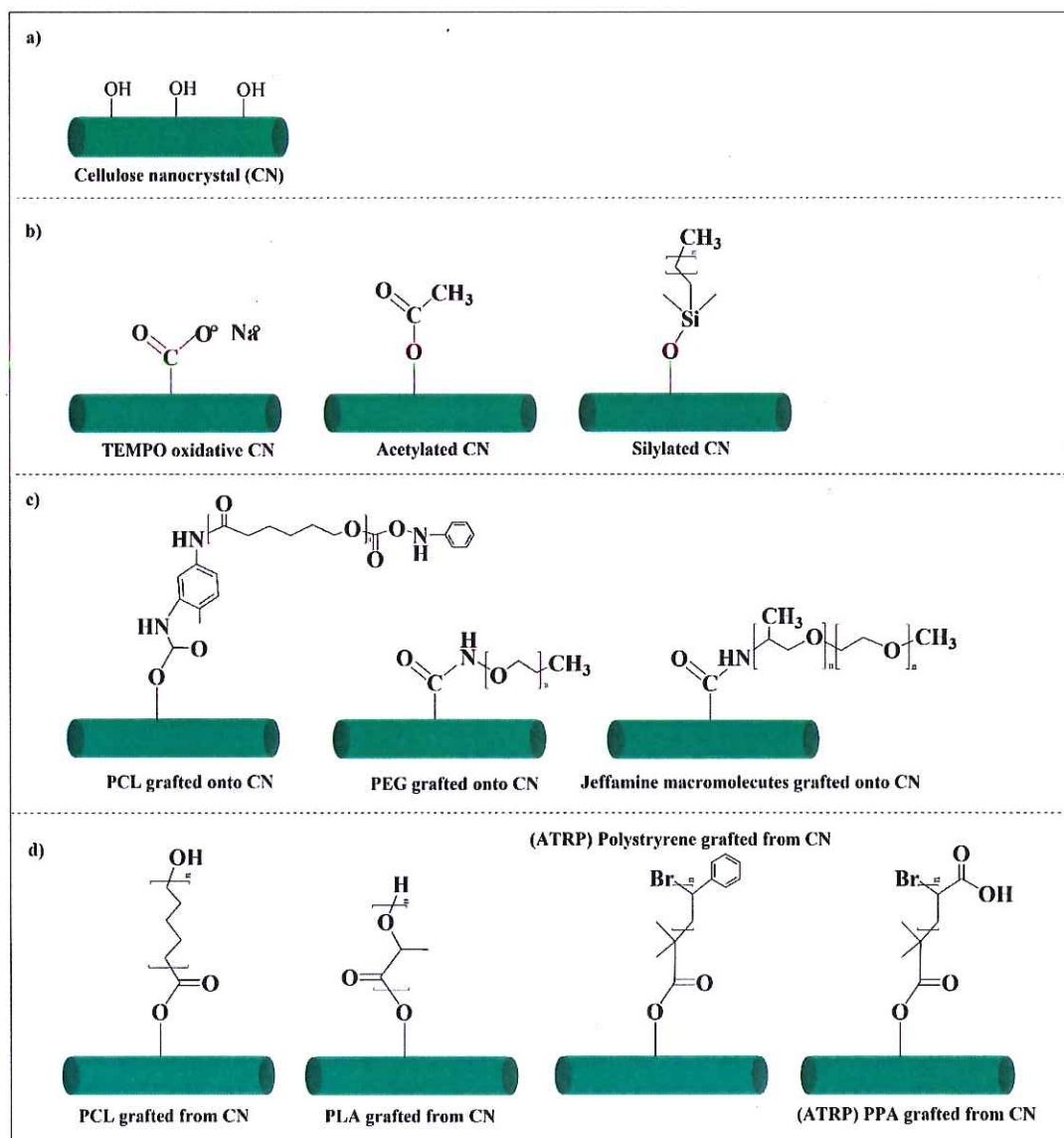
Tuy nhiên, hệ composite PLA/lignocellulose cũng bộc lộ những hạn chế đáng kể liên quan đến tương hợp pha. Sự khác biệt về tính chất bề mặt giữa PLA (kỵ nước) và lignocellulose (ưa nước) dẫn đến sự phân tán không đồng đều của pha gia cường và hình thành liên kết liên pha yếu. Điều này làm suy giảm hiệu quả truyền ứng suất trong vật liệu, kéo theo sự giảm các tính chất cơ học như độ bền kéo và độ dai va đập. Đồng thời, do PLA vốn có tính giòn, việc bổ sung lignocellulose nếu không được kiểm soát hợp lý có thể làm gia tăng xu hướng nứt gãy của vật liệu[13], [20], [23].

Để khắc phục những hạn chế về tính tương hợp pha và tính chất cơ lý của hệ vật liệu, nhiều giải pháp đã được đề xuất như xử lý bề mặt lignocellulose, sử dụng chất tương hợp, biến tính hóa học hoặc bổ sung chất hóa dẻo. Trong đó, xu hướng kết hợp các tác nhân biến tính nhằm đồng thời cải thiện tương hợp pha và điều chỉnh tính dẻo của vật liệu đang nhận được sự quan tâm đặc biệt. Đây cũng là cơ sở khoa học cho việc lựa chọn hệ biến tính kép trong nghiên cứu của luận văn, sẽ được trình bày cụ thể ở mục tiếp theo[25], [27].

Trong số các phương pháp cải thiện tương hợp, biến tính hóa học được xem là chiến lược hiệu quả nhằm nâng cao khả năng tương thích giữa PLA và lignocellulose. Khác với cellulose tinh khiết, lignocellulose là hệ vật liệu phức hợp bao gồm cellulose, hemicellulose và lignin, trong đó chứa nhiều nhóm chức phân cực như hydroxyl ($-OH$), methoxyl ($-OCH_3$) và các liên kết ether. Sự hiện diện của các nhóm chức này tạo nên tính ưa nước đặc trưng, đồng thời làm gia tăng sự chênh lệch năng lượng bề mặt so với nền PLA kỵ nước. Do đó, các phương pháp biến tính thường tập trung vào việc giảm tính ưa nước và tăng tính kỵ nước của bề mặt lignocellulose thông qua các phản ứng hóa

học hoặc tương tác với tác nhân biến tính[24], [27].

Đáng chú ý, các phương pháp biến tính bề mặt chủ yếu tập trung vào việc điều chỉnh các nhóm chức hoạt động trên bề mặt lignocellulose, đặc biệt là các nhóm hydroxyl của cellulose, thông qua các phản ứng hóa học hoặc tương tác với tác nhân biến tính. Quá trình này làm giảm tính ưa nước và tăng khả năng tương hợp với nền PLA, đồng thời không gây biến đổi đáng kể đến cấu trúc khối của sợi. Nhờ đó, vật liệu sau biến tính vừa cải thiện được độ bám dính liên pha, vừa duy trì được đặc tính cơ học cần thiết, góp phần tạo nên cấu trúc composite đồng nhất hơn và nâng cao hiệu suất sử dụng của vật liệu[15], [20]. Cơ chế biến tính bề mặt cellulose, đặc biệt thông qua phản ứng với các nhóm hydroxyl, được minh họa cụ thể trong hình 1.6 dưới đây.



Hình 1.6. Các chiến lược biến tính và gắn ghép polyme lên cellulose nanocrystals (CNs). (a) Cellulose nanocrystals (CNs), (b) Biến tính bề mặt trực tiếp (TEMPO, acetyl hóa, silan hóa), (c) Gắn đại phân tử polyme lên bề mặt, (d) Trùng hợp polymer từ CN.

Các chiến lược biến tính và gắn ghép polymer lên cellulose nanocrystal như trình bày ở Hình 1.6 cho thấy khả năng điều chỉnh linh hoạt cấu trúc bề mặt của cellulose nhằm cải thiện tương hợp với nền polymer. Thông qua các phương pháp như oxy hóa TEMPO, acetyl hóa, silan hóa hoặc ghép polymer, bề mặt cellulose có thể được biến đổi từ trạng thái ưa nước sang kỵ nước hơn, qua đó tăng cường khả năng phân tán trong nền polymer như PLA[20].

1.4.3 Tình hình nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam

Trong bối cảnh ô nhiễm nhựa ngày càng nghiêm trọng và xu hướng phát triển vật liệu thân thiện môi trường lan rộng toàn cầu, poly(lactic acid) (PLA) đã trở thành một polymer phân hủy sinh học quan trọng nhờ có nguồn gốc từ nguyên liệu tái tạo và khả năng phân hủy hoàn toàn trong môi trường tự nhiên. Tuy nhiên, PLA thuần túy vẫn còn tồn tại những hạn chế như độ giòn cao, khả năng chịu va đập thấp và đặc tính cản khí hạn chế, khiến cho việc ứng dụng trong thực tế còn gặp khó khăn [16], [38].

Để khắc phục những nhược điểm trên, nhiều nghiên cứu quốc tế đã tập trung vào việc phối trộn PLA với các chất độn tự nhiên giàu lignocellulose như sợi dừa, bã mía, rơm rạ, vỏ nho, vỏ lúa, và đặc biệt là phụ phẩm từ ngành công nghiệp cà phê. Trong số đó, vỏ quả cà phê (*coffee husk* hoặc *coffee pericarp*) – chiếm khoảng 40–50% khối lượng quả cà phê tươi – đã được quan tâm như một nguồn vật liệu sinh học giàu cellulose, hemicellulose và lignin[27], [39].

Một số nghiên cứu điển hình đã chứng minh khả năng chiết xuất cellulose hoặc cellulose vi tinh thể (MCC) từ vỏ quả cà phê để ứng dụng làm chất gia cường cho vật liệu composite sinh học. Collazo-Bigliardi và cộng sự đã phát triển màng sinh học từ tinh bột kết hợp với MCC chiết xuất từ vỏ cà phê, đạt độ bền cơ học cao hơn và khả năng phân hủy sinh học tốt. Ali Alghooneh và cộng sự cũng cho thấy cellulose từ vỏ cà phê có đặc tính lý hóa và độ ổn định nhiệt phù hợp để làm vật liệu gia cường cho polymer nền như PLA [39], [40].

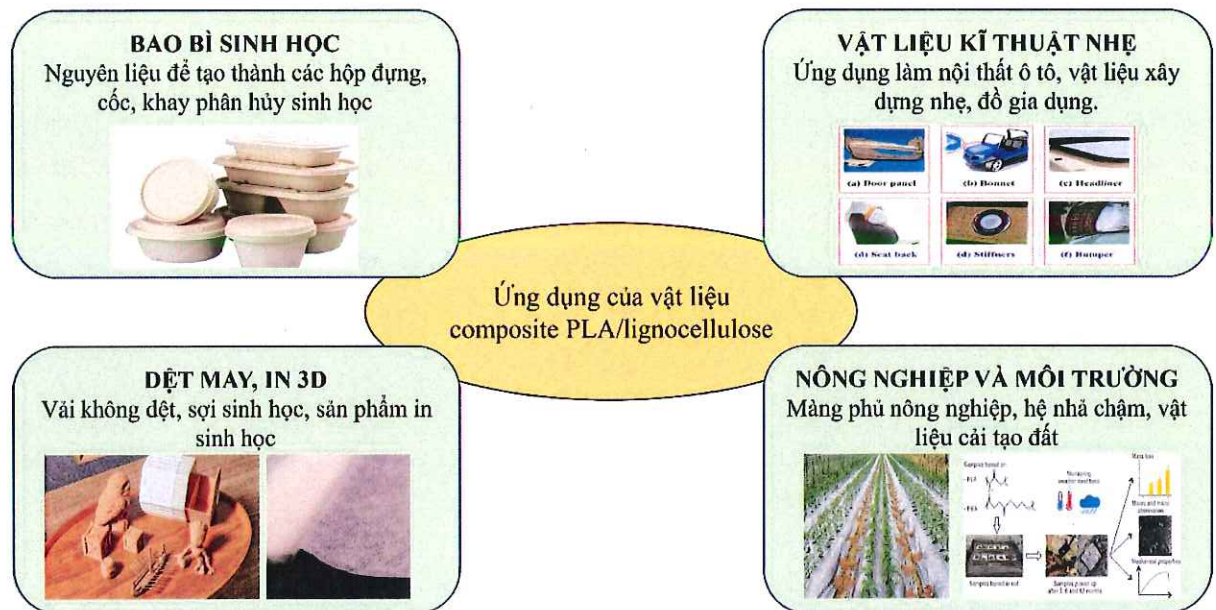
Tại Việt Nam, tuy các công bố quốc tế về vật liệu PLA/vỏ quả cà phê còn hạn chế, song các nghiên cứu sử dụng phụ phẩm nông nghiệp nội địa để chế tạo composite sinh học đang được đẩy mạnh. Một số luận văn và đề tài nghiên cứu trong nước đã thử nghiệm sử dụng vỏ quả cà phê Việt Nam sau xử lý cơ-hóa lý để phối trộn với PLA, nhằm cải thiện độ bền kéo và độ bền va đập của vật liệu composite ở hàm lượng chất độn phù hợp [41].

Bên cạnh đó, nghiên cứu của Lê Đức Giang và cộng sự đã chứng minh rằng vi sợi cellulose acetat từ cây lũng có thể làm chất gia cường hiệu quả cho nhựa epoxy, góp phần củng cố tiềm năng ứng dụng các nguồn sợi tự nhiên nội địa – bao gồm cả vỏ cà

phê – trong ngành vật liệu polymer composite[42]. Những kết quả này mở ra hướng đi đầy triển vọng trong việc tận dụng vỏ quả cà phê – một phụ phẩm phổ biến tại các vùng trồng cà phê lớn như Lâm Đồng, Gia Lai – để tạo ra vật liệu sinh học phân hủy thân thiện với môi trường.

1.4.4 Ứng dụng của vật liệu composite PLA/lignocellulose

Vật liệu composite trên cơ sở poly(lactic acid) (PLA) và lignocellulose đang thu hút sự quan tâm mạnh mẽ trong những năm gần đây nhờ sự kết hợp giữa tính phân hủy sinh học, khả năng gia công và tính chất cơ học được cải thiện. Việc tận dụng các nguồn lignocellulose từ phụ phẩm nông nghiệp như vỏ cà phê, trấu, bã mía không chỉ giúp nâng cao giá trị của sinh khối mà còn góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Nhờ những đặc tính này, vật liệu composite PLA/lignocellulose đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.



Hình 1.7. Một số ứng dụng của vật liệu composite PLA/lignocellulose

Trong lĩnh vực bao bì sinh học, composite PLA/lignocellulose được dùng trong việc sản xuất màng và sản phẩm đóng gói thay thế cho nhựa truyền thống. Sự hiện diện của lignocellulose giúp cải thiện độ bền cơ học và giảm độ thấm khí, từ đó thời gian bảo quản thực phẩm được kéo dài. Ngoài ra, khả năng phân hủy sinh học của hệ vật liệu này cho phép giảm đáng kể lượng rác thải nhựa sau sử dụng, phù hợp với các mô hình kinh tế tuần hoàn[43], [44].

Trong lĩnh vực kỹ thuật và vật liệu nhẹ, composite PLA/lignocellulose được sử dụng trong sản xuất các chi tiết nội thất, vật liệu xây dựng nhẹ và các sản phẩm gia dụng. Lignocellulose đóng vai trò pha gia cường, giúp tăng độ cứng và độ bền của vật liệu,

đồng thời giảm khối lượng riêng so với các vật liệu composite truyền thống. Điều này đặc biệt có ý nghĩa trong các ứng dụng yêu cầu vật liệu nhẹ nhưng vẫn đảm bảo độ bền cơ học[43].

Bên cạnh đó, vật liệu composite PLA/lignocellulose còn có tiềm năng trong lĩnh vực in 3D, đặc biệt là trong công nghệ in đùn nóng chảy (FDM). Việc bổ sung lignocellulose vào PLA không chỉ cải thiện tính chất cơ học mà còn tạo ra các filament có bề mặt và màu sắc gần giống gỗ tự nhiên, mở ra hướng ứng dụng trong sản xuất các sản phẩm trang trí và nội thất thân thiện với môi trường[37], [43].

Trong lĩnh vực nông nghiệp, composite PLA/lignocellulose được sử dụng để chế tạo các vật liệu phân hủy sinh học như màng phủ đất, chậu ươm cây và các hệ mang chất dinh dưỡng [43].

Nhìn chung, với những ưu điểm về môi trường, tính chất và khả năng ứng dụng đa dạng, vật liệu composite PLA/lignocellulose được xem là một trong những hướng phát triển tiềm năng trong lĩnh vực vật liệu polymer sinh học, đặc biệt trong bối cảnh nhu cầu thay thế nhựa truyền thống ngày càng gia tăng.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Đối tượng nghiên cứu

2.1.1 Nguyên liệu và hóa chất sử dụng

- Vỏ cà phê được thu tại tỉnh Đắk Lắk, Việt Nam, sau đó được làm sạch, loại bỏ tạp chất sử dụng làm nguồn nguyên liệu lignocellulose

- Hạt nhựa poly(lactic acid) (PLA) mã Luminy LX175, có khối lượng riêng $1,24\text{g/cm}^3$, MFI 3g/10 phút (190°C , 2,16kg) (Total Energies Corbion – Hà Lan).

- Chất khơi mào gốc tự do Dicumyl peroxide (DCP, $\geq 98\%$, Trung Quốc) ở dạng chất rắn, tinh thể màu trắng, khối lượng phân tử 270,37 g/mol, nhiệt độ nóng chảy khoảng $41\text{--}43^\circ\text{C}$, khối lượng riêng $1,04\text{ g/cm}^3$.

- Chất hóa dẻo Polyethylene glycol (PEG 400, $\geq 99\%$, Trung Quốc) ở dạng lỏng nhớt, không màu, gần như không mùi, có khối lượng riêng khoảng $1,12\text{ g/cm}^3$ (20°C), độ nhớt 90–110 cP, tan hoàn toàn trong nước. Hóa chất được sử dụng trực tiếp không phải tinh chế lại.

- Hóa chất sử dụng trong quá trình xử lý hóa học cho vỏ cà phê là sodium hydroxide (NaOH, 96%, Trung Quốc).

Hóa chất được sử dụng trực tiếp không phải tinh chế lại.

2.1.2 Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu

- Máy trộn nhựa Plastograph EC, Model 815655 (Brabender, Germany) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Máy ép thủy lực (MODEL: BP-8170-C) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ hồng ngoại được ghi trên thiết bị phổ hồng ngoại GXPerkinElmer - USA trong vùng từ $450 \div 4000\text{cm}^{-1}$, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

- Độ bền kéo (TS) và độ dẫn dài khi đứt (ϵ_b) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên máy kéo vạn năng GOTECH (Đài Loan), các mẫu được đo ở điều kiện load cell 10kN, tốc độ kéo 10mm/phút, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Cân đo tỉ trọng (MODEL: TPS203MS), tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Cân điện tử (Model: HC-B) $d = 0,01\text{g}$, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Máy phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) Model TGA209F1 (NETZSCH – Đức), tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Máy đo độ bền va đập Izod (TM2101-T5), tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Kính hiển vi điện tử quét (SEM) nhãn hiệu JSM 6610 LA - Jeol, Nhật Bản tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Tách lignocellulose từ vỏ quả cà phê.

Lignocellulose từ vỏ quả cà phê được thu nhận bằng phương pháp xử lý kiềm kết hợp với các bước xử lý cơ học. Phương pháp này dựa trên việc sử dụng dung dịch kiềm để tác động lên cấu trúc lignocellulosic, qua đó loại bỏ một phần lignin, hemicellulose và các tạp chất hữu cơ, đồng thời làm sạch và hoạt hóa bề mặt vật liệu. Quá trình thu lignocellulose được thể hiện trong Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình thu bột lignocellulose từ vỏ quả cà phê

Nguyên liệu vỏ quả cà phê ban đầu được tiến hành loại bỏ các thành phần không mong muốn như lá cây, hạt cà phê lẫn trong quá trình thu hoạch, sau đó được rửa sạch bằng nước nhằm loại bỏ bụi bẩn và các tạp chất cơ học. Quá trình này góp phần nâng cao độ tinh khiết của nguyên liệu trước khi xử lý hóa học.

Tiếp theo, mẫu vỏ cà phê được xử lý trong dung dịch NaOH 5% dưới điều kiện khuấy từ với tốc độ 400 vòng/phút tại nhiệt độ 50°C trong thời gian 2 giờ. Quá trình xử lý kiềm có tác dụng loại bỏ một phần hemicellulose, lignin và các tạp chất hữu cơ khác, qua đó làm giàu thành phần cellulose trong vật liệu.

Sau khi xử lý, mẫu được rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH ≈ 7. Phần vật liệu thu được sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 80°C đến khối lượng không đổi. Cuối cùng, mẫu khô được nghiền nhỏ bằng máy nghiền và sàng qua lưới kích thước khoảng 0,1mm để thu được bột lignocellulose có kích thước hạt phù hợp.

Cấu trúc lignocellulose được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), dựa trên các dải hấp thụ đặc trưng của các nhóm chức như –OH, C–H, C=O và C–O–C, qua đó đánh giá sự hiện diện và biến đổi của cellulose, hemicellulose và lignin sau quá trình xử lý.

Hiệu suất thu nhận lignocellulose được xác định dựa trên phương pháp cân khối lượng trước và sau xử lý. Khối lượng nguyên liệu ban đầu (đã sấy khô đến khối lượng không đổi) được ký hiệu là m_0 , và khối lượng sản phẩm sau xử lý là m_1 .

Hiệu suất thu (H , %) được tính theo công thức:

$$H = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$$

Các mẫu được sấy đến khối lượng không đổi nhằm loại bỏ ảnh hưởng của độ ẩm. Giá trị hiệu suất phản ánh mức độ bảo toàn vật chất và gián tiếp đánh giá hiệu quả loại bỏ các thành phần không mong muốn như lignin, hemicellulose và tạp chất hòa tan.

2.2.2 Chế tạo vật liệu polymer composite PLA/lignocellulose

Quá trình chế tạo được thực hiện qua các bước như sau:

Bước 1. Chuẩn bị nguyên liệu

PLA được sấy ở 80 °C trong 8–10 giờ dưới chân không để hạn chế thủy phân. Lignocellulose từ vỏ cà phê (đã xử lý NaOH 5%) được sấy cùng điều kiện nhằm giảm ẩm và ổn định thành phần.

Bước 2. Trộn nóng chảy

PLA được đưa vào microcompounder và gia công ở 180–190°C. Khi PLA bắt đầu nóng chảy, lignocellulose được cho từ từ vào theo các tỷ lệ 0–30% khối lượng. Tiếp theo, dicumyl peroxide (~1,5%) và polyethylene glycol (~5%) được bổ sung trực tiếp trong quá trình trộn. Hỗn hợp được trộn ở 100–150 rpm trong khoảng 10 phút, trong đó DCP phân hủy tạo gốc tự do thúc đẩy ghép mạch tại bề mặt phân pha, còn PEG hỗ trợ phân tán và tăng tương hợp.

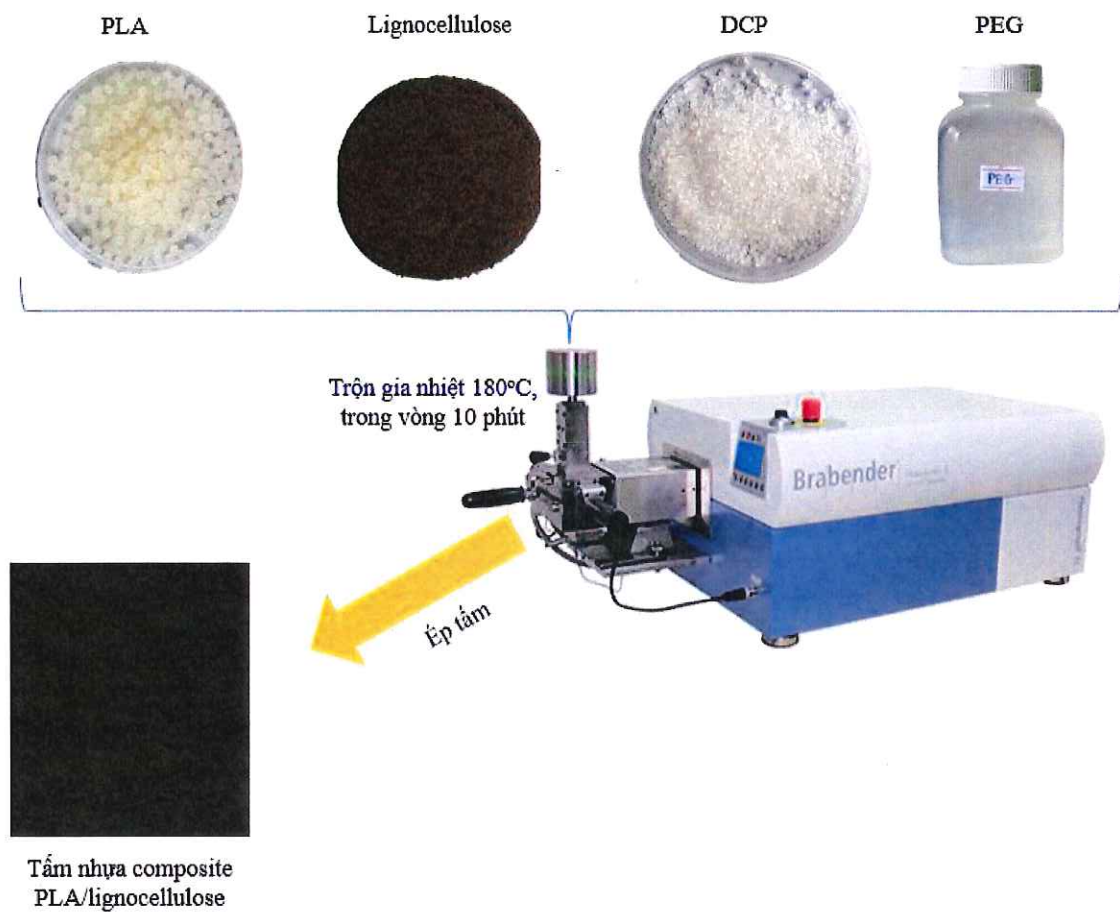
Bước 3. Ép nóng tạo tấm

Vật liệu sau trộn được chuyển sang máy ép thủy lực và ép nóng ở 180–190°C trong 5–10 phút dưới áp suất 5–10 MPa để tạo tấm composite dày khoảng 1 mm.

Bước 4. Làm nguội và tạo mẫu thử phép đo cơ học, hình thái và tính chất nhiệt

Các mẫu composite sau khi chế tạo được cắt theo kích thước tiêu chuẩn phục vụ cho các phép đo tính chất cơ học, hình thái học và nhiệt học.

Các thành phần nguyên liệu và quá trình chế tạo vật liệu composite PLA/lignocellulose được minh họa trong Hình 2.2. dưới đây



Hình 2.2. Quá trình chế tạo composite PLA/lignocellulose

Các mẫu vật liệu composite được thiết kế với các tỷ lệ thành phần cụ thể và được trình bày chi tiết trong Bảng 2.1. Các công thức phối trộn này cho phép so sánh có hệ thống ảnh hưởng của hàm lượng lignocellulose và sự có mặt của 1,5% DCP đến cấu trúc và tính chất của vật liệu composite PLA/lignocellulose. Hàm lượng DCP 1,5% khối lượng được lựa chọn dựa trên các nghiên cứu trước đây cho thấy DCP có khả năng tạo gốc tự do, thúc đẩy phản ứng ghép mạch giữa PLA và các vật liệu giàu nhóm hydroxyl

nhu cellulose, từ đó cải thiện độ tương hợp liên pha. Đối với hệ composite PLA/lignocellulose trong nghiên cứu này, việc sử dụng 1,5% khối lượng DCP được kỳ vọng giúp tăng cường tương tác giữa nền PLA và lignocellulose, nâng cao tính chất cơ học cũng như độ bền nhiệt của vật liệu mà vẫn đảm bảo khả năng gia công.[46].

Bảng 2.1. Tỷ lệ các thành phần trong các mẫu PLA/lignocellulose composite.

STT	Tên mẫu	Tỷ lệ thành phần, %			
		PLA	LC	DCP	PEG
1	PLA-0LC-0DCP	95	0	0	5
2	PLA-10LC-0DCP	85	10	0	5
3	PLA-20LC-0DCP	75	20	0	5
4	PLA-30LC-0DCP	65	30	0	5
5	PLA-0LC-1.5DCP	93,5	0	1,5	5
6	PLA-10LC-1.5DCP	83,5	10	1,5	5
7	PLA-20LC-1.5DCP	73,5	20	1,5	5
8	PLA-30LC-1.5DCP	63,5	30	1,5	5

Các mẫu PLA/lignocellulose composite sau khi thu được tiến hành đánh giá các tính chất của mẫu thông qua các phép đo tỉ trọng, đo phổ hồng ngoại (FTIR), đo tính chất cơ lý, khảo sát bề mặt đứt gãy, phân tích độ bền nhiệt (TGA).

2.2.3 Đánh giá tính chất của vật liệu

a. Phương pháp xác định tỉ trọng

Khối lượng riêng của vật liệu được xác định theo phương pháp Archimedes bằng cách đo khối lượng mẫu trong không khí và trong môi trường chất lỏng (nước cất) trên cân đo tỉ trọng (MODEL: TPS203MS).

b. Phương pháp đo phổ hồng ngoại (FTIR)

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) được sử dụng nhằm xác định các nhóm chức đặc trưng và đánh giá tương tác giữa pha nền PLA và lignocellulose trong vật liệu composite. Phép đo được thực hiện trên thiết bị FTIR trong vùng số sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} . Mẫu phân tích được chuẩn bị dưới dạng màng mỏng hoặc ép viên với KBr tùy theo điều kiện thực nghiệm. Sự thay đổi về vị trí và cường độ các đỉnh hấp thụ được phân tích nhằm làm rõ mức độ tương tác và khả năng tương hợp giữa các pha trong hệ vật liệu.

c. Phương pháp xác định độ bền va đập

Độ bền va đập của vật liệu được xác định theo phương pháp Izod nhằm đánh giá khả năng chịu tải trọng va đập đột ngột của vật liệu composite. Phép đo được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D256 trên thiết bị đo va đập Izod.

Mẫu thử được gia công theo kích thước tiêu chuẩn, và được cố định thẳng đứng trên giá đỡ của thiết bị. Một con lắc va đập được thả từ độ cao xác định để phá hủy mẫu. Năng lượng hấp thụ trong quá trình phá hủy được ghi nhận và sử dụng để tính toán độ bền va đập của vật liệu.

d. Phương pháp xác định độ bền kéo đứt của vật liệu

Tính chất cơ học của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên máy thử kéo vạn năng. Mẫu được kéo với tốc độ biến dạng xác định (khoảng 10 mm/phút) và thực hiện 5 lần để lấy giá trị trung bình ($n = 5$). Ngoài ra, từ đường cong ứng suất – biến dạng có thể xác định môđun đàn hồi và độ giãn dài khi đứt của vật liệu.

e. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình thái bề mặt và cấu trúc mặt gãy của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy – SEM). Trước khi quan sát, các mẫu được làm sạch và phủ một lớp kim loại dẫn điện mỏng (Pt) nhằm tăng khả năng dẫn điện và cải thiện chất lượng ảnh thu được. Mẫu sau đó được đặt vào buồng đo của thiết bị SEM và quan sát ở các độ phóng đại khác nhau để đánh giá sự phân tán của pha gia cường, mức độ bám dính liên pha cũng như đặc trưng cơ chế phá hủy của vật liệu thông qua hình thái bề mặt gãy.

f. Phương pháp phân tích độ bền nhiệt (TGA)

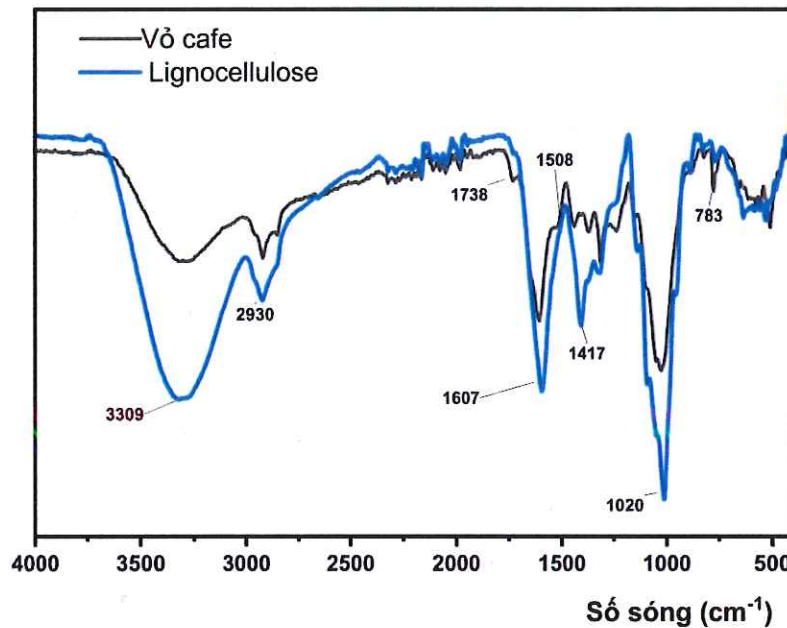
Độ bền nhiệt của vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), trong đó mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến khoảng 600–800°C với tốc độ 10°C/phút trong môi trường khí nitơ để hạn chế oxy hóa. Kết quả thu được dưới dạng đường cong TGA biểu diễn sự thay đổi khối lượng theo nhiệt độ, kết hợp với đường DTG để xác định các giai đoạn phân hủy. Từ đó, các thông số đặc trưng như nhiệt độ bắt đầu phân hủy (Tonset), nhiệt độ phân hủy cực đại (Tmax) và lượng than dư được xác định nhằm đánh giá độ ổn định nhiệt của vật liệu.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khảo sát quá trình thu lignocellulose từ vỏ quả cà phê.

3.1.1 Khảo sát cấu trúc lignocellulose thu được

Để khảo sát sự biến đổi về cấu trúc hóa học của vật liệu sau quá trình xử lý kiềm, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được sử dụng nhằm so sánh giữa mẫu vỏ cà phê ban đầu và phần lignocellulose thu được. Kết quả phân tích được thể hiện trong hình 3.1 dưới đây.



Hình 3.1. Phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu vỏ cà phê và phần lignocellulose thu được sau khi xử lý kiềm.

Phổ FTIR của vỏ cà phê trước và sau xử lý bằng nước nóng và dung dịch kiềm loãng cho thấy sự thay đổi đáng kể về cấu trúc lignocellulosic. Dải hấp thụ rộng trong vùng $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl (--OH) trong cellulose, hemicellulose và lignin. Sau xử lý, dải này trở nên rộng và có cường độ lớn hơn, cho thấy sự phá vỡ một phần hệ liên kết hydro và làm lộ ra nhiều nhóm hydroxyl của cellulose hơn do sự loại bỏ một phần hemicellulose và lignin. Các đỉnh tại khoảng 2920 và 2850 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn C--H của các nhóm aliphatic trong polysaccharide và mạch nhánh lignin, ít thay đổi sau xử lý, cho thấy khung cấu trúc carbohydrate chính vẫn được bảo toàn.

Đỉnh hấp thụ tại khoảng $1730\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ được quy cho dao động kéo giãn của nhóm carbonyl (C=O) trong các liên kết ester của hemicellulose và các cấu trúc lignin-carbohydrate. Sự giảm rõ rệt cường độ đỉnh này sau xử lý kiềm cho thấy sự thủy phân

các liên kết ester và loại bỏ một phần hemicellulose, đồng thời làm suy yếu liên kết giữa lignin và polysaccharide. Vùng $1600\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ thường liên quan đến dao động khung vòng thơm của lignin và các hợp chất polyphenol; tuy nhiên, dải khoảng $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ cũng có thể bao gồm đóng góp từ dao động H–O–H của nước hấp phụ trong cellulose do tính hút ẩm cao của vật liệu. Vì vậy, sự hiện diện của lignin được xác nhận đáng tin cậy hơn thông qua sự đồng thời xuất hiện và suy giảm của các đỉnh đặc trưng tại khoảng 1508 cm^{-1} (dao động C–O phenolic của lignin) sau xử lý kiềm, cho thấy lignin bị loại ở mức độ nhất định nhưng chưa hoàn toàn.

Các dải hấp thụ đặc trưng của cellulose tại khoảng 1417 cm^{-1} (dao động uốn CH_2 liên quan đến mức độ trật tự cấu trúc), 1366 cm^{-1} (C–H bending), 1160 cm^{-1} (dao động bất đối xứng C–O–C của liên kết glycosidic), $1030\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo giãn C–O) và 895 cm^{-1} (liên kết $\beta\text{-}1,4\text{-glycosidic}$) vẫn được duy trì và có xu hướng rõ hơn sau xử lý, phản ánh sự gia tăng tương đối của cellulose do loại bỏ một phần hemicellulose và lignin.

Kết quả FTIR chứng minh rằng xử lý nước nóng kết hợp kiềm loãng đã loại bỏ đáng kể hemicellulose và một phần lignin khỏi vỏ cà phê, đồng thời làm tăng tỷ lệ cellulose tương đối trong vật liệu. Phần lignin còn lại có thể có lợi cho các ứng dụng composite polymer vì có khả năng cải thiện tương hợp liên pha thông qua các tương tác kỵ nước và tương tác giữa các cấu trúc thơm với nền polymer.

3.1.2 Đánh giá hiệu suất lignocellulose thu được.

Hiệu suất thu hồi lignocellulose được xác định thông qua việc đo khối lượng mẫu trước và sau xử lý, với 5 lần lặp lại độc lập nhằm đảm bảo độ tin cậy. Kết quả được tổng hợp trong Bảng 3.1. dưới đây.

Bảng 3.1. Kết quả khối lượng mẫu trước và sau khi xử lý bằng kiềm loãng.

Lần đo	$m_0(\text{g})$	$m_1(\text{g})$	H(%)
1	100,09	40,68	40,64
2	99,89	35,23	35,27
3	100,02	41,30	41,29
4	100,00	38,45	38,45
5	99,95	36,11	36,13
Trung bình	99,99	38,35	38,36

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất thu lignocellulose trong 5 lần đo dao động trong khoảng từ 35,27% đến 41,29%. Giá trị hiệu suất trung bình đạt 38,36%. Độ lệch chuẩn của các phép đo được xác định là 2,43%, tương ứng với độ lệch chuẩn tương đối khoảng 6,33%. Như vậy, hiệu suất thu lignocellulose có thể biểu diễn dưới dạng $H = 38,36 \pm 2,43\%$.

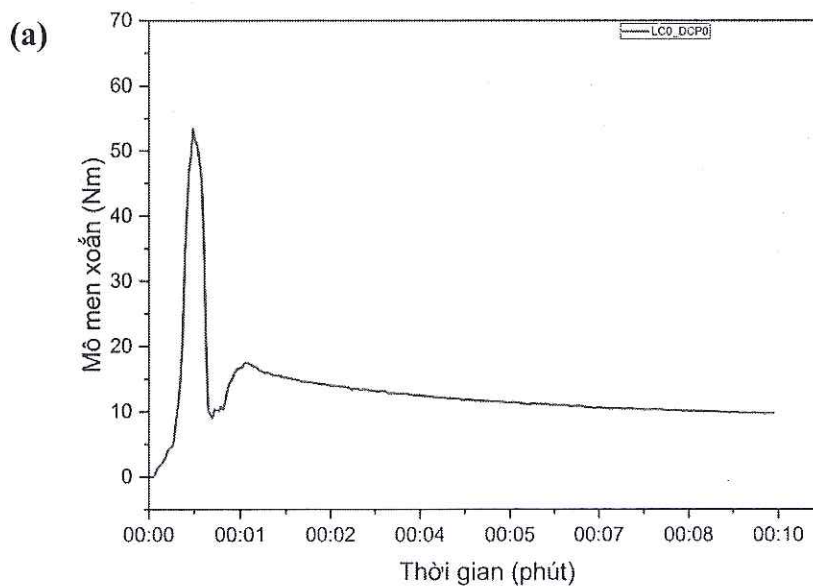
Sự dao động hiệu suất giữa các lần thí nghiệm là không lớn, thể hiện qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 10%, cho thấy quá trình xử lý có độ lặp lại tương đối tốt. Sai khác giữa các lần đo có thể xuất phát từ một số yếu tố như mức độ loại bỏ tạp chất trong quá trình xử lý kiềm, tổn thất cơ học trong quá trình lọc và thu hồi sản phẩm, cũng như sự khác biệt nhỏ về độ ẩm của mẫu sau khi sấy.

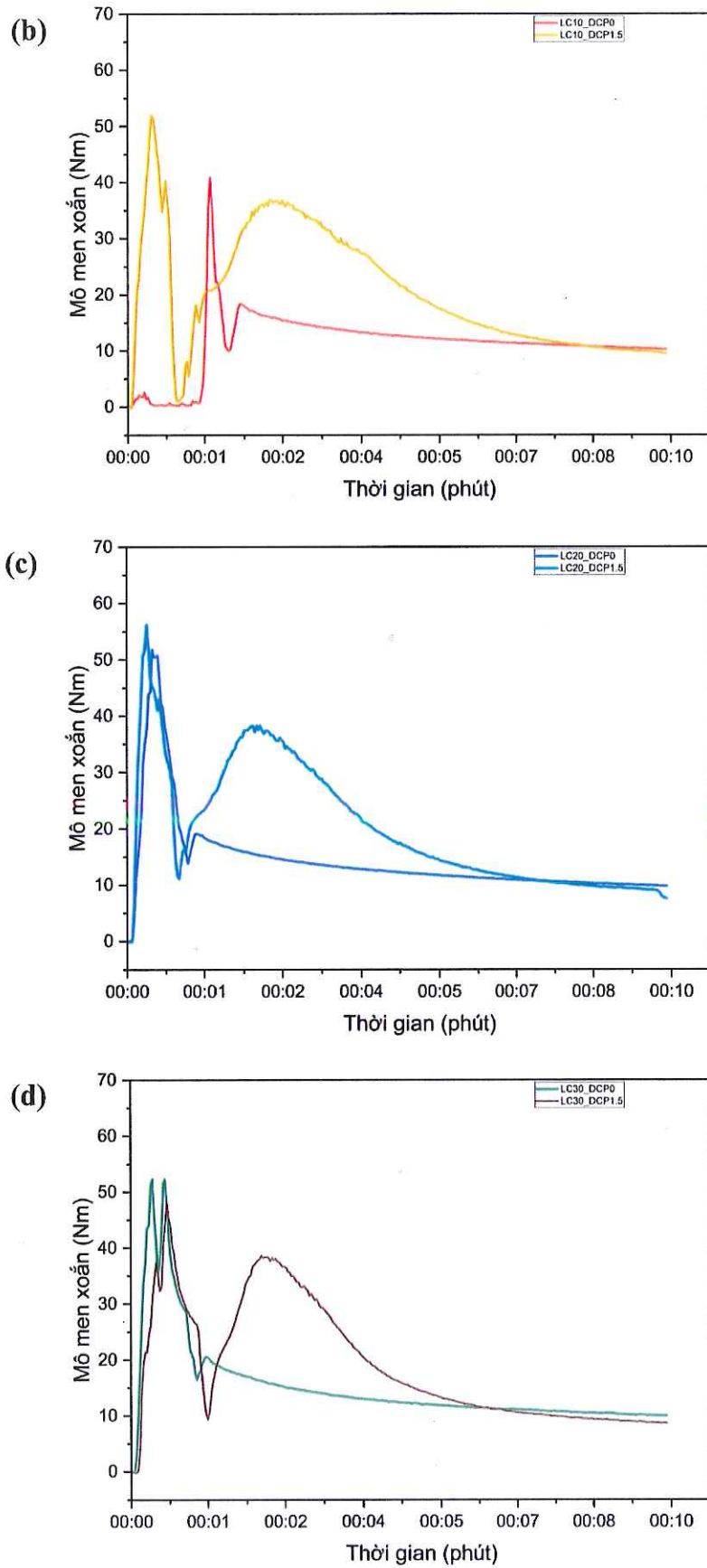
Giá trị hiệu suất trung bình khoảng 38% phản ánh rằng một phần đáng kể các thành phần hòa tan và tạp chất trong vỏ quả cà phê đã được loại bỏ trong quá trình xử lý, trong khi phần lignocellulose còn lại được thu hồi tương đối hiệu quả. Kết quả này phù hợp với đặc điểm của quá trình xử lý lignocellulose bằng dung dịch kiềm, trong đó các thành phần như lignin và hemicellulose bị loại bỏ một phần, dẫn đến sự giảm khối lượng tổng thể của vật liệu.

3.2 Khảo sát cấu trúc, tính chất lý hóa của vật liệu composite

3.2.1 Khảo sát momen xoắn trong quá trình trộn hợp composite

Sự biến thiên mô men xoắn theo thời gian trong quá trình trộn hợp nóng chảy được sử dụng để đánh giá hành vi lưu biến và mức độ phân tán của các thành phần trong hệ vật liệu; kết quả được trình bày trong Hình 3.2. dưới đây.





Hình 3.2. Đường cong mô men xoắn theo thời gian trong quá trình trộn nóng chảy của các hệ PLA/LC với các hàm lượng lignocellulose và DCP khác nhau: (a) PLA-0LC; (b) PLA-10LC; (c) PLA-20LC; (d) PLA-30LC.

Khi nguyên liệu được đưa vào buồng trộn, mô men xoắn tăng rất nhanh và xuất hiện đỉnh lớn ở thời gian rất ngắn đầu quá trình. Đỉnh mô men ban đầu này chủ yếu phản ánh lực cản cơ học của hệ vật liệu đối với rôto khi các hạt PLA còn ở trạng thái rắn, chưa nóng chảy hoàn toàn. Ở giai đoạn này, vật liệu có độ cứng lớn, khả năng chảy thấp nên lực cản dòng cao, làm mô men xoắn tăng đột ngột. Giá trị đỉnh mô men ban đầu của các mẫu đều khá cao, cho thấy quá trình nạp liệu và bắt đầu gia nhiệt tạo ra trở kháng lớn đối với chuyển động quay của hệ trộn.

Sau đỉnh ban đầu, mô men xoắn giảm mạnh. Đây là giai đoạn PLA bắt đầu mềm hóa và chuyển dần sang trạng thái nóng chảy. Khi nhiệt độ và tác động cắt đủ lớn, các hạt PLA mất cấu trúc rắn ban đầu, độ nhớt biểu kiến của hệ giảm nhanh nên lực cản rôto giảm, dẫn đến sự suy giảm rõ rệt của mô men xoắn. Ở các mẫu không chứa hoặc chứa ít lignocellulose, sự giảm này diễn ra khá nhanh và sau đó đường cong tiến dần về trạng thái ổn định.

Tiếp theo là giai đoạn phân tán và tương tác giữa PLA nóng chảy với pha lignocellulose. Đối với các mẫu có bổ sung lignocellulose, sau khi PLA nóng chảy hoàn toàn, mô men xoắn không giảm ngay về trạng thái ổn định mà xuất hiện vùng tăng trở lại hoặc hình thành một đỉnh thứ hai tương đối rộng. Hiện tượng này cho thấy trong quá trình trộn, pha lignocellulose được cuốn vào nền PLA nóng chảy, xảy ra sự phân tán hạt, phá vỡ tập hợp bột, đồng thời hình thành tương tác bề mặt giữa pha nền và pha gia cường. Khi hàm lượng lignocellulose tăng từ 10% lên 20% và 30%, vùng mô men cao này trở nên rõ hơn, chứng tỏ lượng pha rắn phân tán trong nền tăng lên làm độ nhớt hệ tăng và quá trình đồng nhất hóa trở nên khó khăn hơn. Điều này cho thấy, lignocellulose làm tăng ma sát nội, cản trở dòng chảy của PLA nóng chảy và làm mô men xoắn duy trì ở mức cao hơn trong một khoảng thời gian dài hơn.

Ở các mẫu có DCP, đường cong mô men xoắn có xu hướng cao hơn và xuất hiện vùng mô men lớn kéo dài hơn so với mẫu không có DCP tương ứng, đặc biệt rõ ở các hệ LC10, LC20 và LC30. Điều này có thể được giải thích bởi vai trò của DCP như một chất khơi mào gốc tự do, thúc đẩy phản ứng ghép nối hoặc tạo liên kết giữa PLA và các nhóm hydroxyl trên bề mặt lignocellulose, đồng thời có thể gây tăng khối lượng phân tử hiệu dụng hoặc tạo cấu trúc mạng cục bộ trong quá trình trộn. Kết quả là độ nhớt nóng chảy của hệ tăng lên, biểu hiện qua mô men xoắn lớn hơn. Sự gia tăng mô men ở các mẫu chứa DCP vì vậy là dấu hiệu gián tiếp cho thấy mức độ tương tác giữa các pha đã được cải thiện so với hệ không sử dụng chất khơi mào.

Sau giai đoạn phân tán và tương tác mạnh, mô men xoắn của tất cả các mẫu đều giảm dần theo thời gian và tiến đến vùng gần ổn định ở cuối quá trình trộn. Đây là giai

đoạn hệ vật liệu đạt trạng thái tương đối đồng nhất, sự phân bố lignocellulose trong nền PLA trở nên ổn định hơn, đồng thời vật liệu nóng chảy thích nghi với điều kiện cắt và nhiệt độ trong buồng trộn. Việc mô men xoắn giảm dần về cuối quá trình còn có thể liên quan đến hiện tượng suy giảm độ nhớt do cắt và nhiệt, thậm chí có thể kèm theo một phần phân hủy mạch polymer nếu thời gian lưu và nhiệt độ đủ lớn. Tuy nhiên, khi các giá trị mô men cuối của các mẫu vẫn duy trì ở mức gần nhau, có thể xem đây là dấu hiệu cho thấy các hệ đã đạt trạng thái trộn tương đối ổn định.

Xét riêng từng hệ, mẫu PLA nguyên chất cho thấy sau đỉnh mô men ban đầu, đường cong giảm nhanh và duy trì ở mức thấp hơn so với các hệ composite, phản ánh đặc trưng nóng chảy và chảy nhớt tương đối thuận lợi của PLA khi không có pha gia cường. Trong khi đó, các mẫu chứa lignocellulose làm xuất hiện vùng mô men cao thứ hai rõ rệt hơn, chứng tỏ ảnh hưởng đáng kể của pha lignocellulose đến độ nhớt và lực cản dòng chảy của hệ. Đặc biệt, ở các mẫu có bổ sung DCP, đỉnh thứ hai và vùng mô men cao thường lớn hơn mẫu không có DCP cùng hàm lượng lignocellulose, cho thấy DCP làm tăng tương tác liên pha và làm hệ trở nên “cứng” hơn về mặt lưu biến trong quá trình trộn.

Từ các kết quả này có thể nhận thấy rằng đường cong mô men xoắn phản ánh khá rõ các quá trình nối tiếp trong buồng trộn, bao gồm nạp liệu, nóng chảy PLA, phân tán lignocellulose, tăng cường tương tác liên pha và ổn định hệ nóng chảy. Sự khác biệt giữa các đường cong cho thấy hàm lượng lignocellulose và sự có mặt của DCP đều ảnh hưởng mạnh đến hành vi lưu biến của hệ composite. Hàm lượng lignocellulose càng cao thì mô men xoắn càng có xu hướng tăng do tăng trở kháng cơ học và độ nhớt nóng chảy, trong khi DCP góp phần làm tăng tương tác giữa các pha, từ đó làm mô men xoắn tăng thêm so với hệ không có DCP.

3.2.2 Đánh giá tỉ trọng của vật liệu

Khối lượng riêng của các mẫu vật liệu composite PLA/lignocellulose được xác định nhằm đánh giá mức độ đặc khít và sự phân bố pha trong hệ vật liệu. Kết quả thu được được trình bày trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Kết quả giá trị tỉ trọng của các mẫu

Mẫu	Tỉ trọng
PLA-0LC-0DCP	1,26
PLA-10LC-0DCP	1,28
PLA-20LC-0DCP	1,31
PLA-30LC-0DCP	1,33
PLA-0LC-1.5DCP	1,25
PLA-10LC-1.5DCP	1,26
PLA-20LC-1.5DCP	1,30
PLA-30LC-1.5DCP	1,34

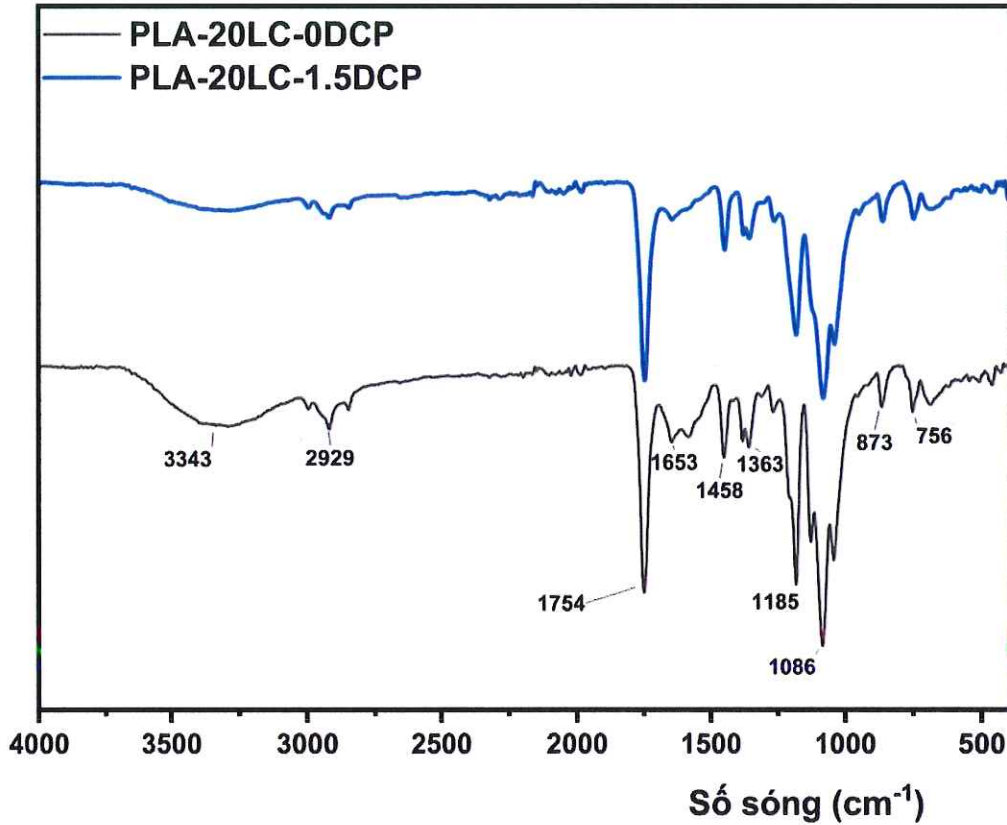
Kết quả thu được cho thấy các mẫu đều có tỉ trọng nằm trong khoảng từ 1,25 đến 1,34 g/cm³, phản ánh đặc trưng của hệ polymer composite nền PLA có bổ sung pha gia cường lignocellulose.

Sự biến đổi tỉ trọng giữa các mẫu cho thấy quá trình phối trộn đã tạo ra hệ vật liệu có cấu trúc tương đối đồng nhất, với sự phân bố pha gia cường trong nền polymer khá ổn định. Sự hiện diện của DCP không làm thay đổi đáng kể giá trị tỉ trọng tổng thể, cho thấy quá trình biến tính chủ yếu ảnh hưởng đến tương tác liên pha và cấu trúc vi mô hơn là làm thay đổi mật độ khối của vật liệu. Đồng thời, giá trị tỉ trọng thu được không xuất hiện sự sai lệch lớn giữa các mẫu, điều này gián tiếp phản ánh sự hạn chế của các khuyết tật như lỗ rỗng hay sự phân tán không đồng đều trong quá trình gia công.

Kết quả này cho thấy hệ vật liệu composite PLA/lignocellulose sau khi trộn hợp có khả năng hình thành cấu trúc tương đối đặc khít và ổn định, phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu vật liệu có độ đồng nhất và tính toàn vẹn cấu trúc tốt.

3.2.3 Khảo sát cấu trúc của vật liệu qua phổ hồng ngoại (FTIR)

Để đánh giá sự thay đổi cấu trúc hóa học và mức độ tương tác liên pha trong hệ composite, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của các mẫu PLA-20LC có và không có DCP được khảo sát và so sánh, kết quả thể hiện trong hình 3.3 dưới đây.



Hình 3.3. So sánh phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu composite PLA-20LC có và không có DCP

Phổ FTIR của các mẫu composite PLA-20LC có và không có DCP cho thấy sự thay đổi rõ rệt về cấu trúc hóa học và mức độ tương tác liên pha trong hệ vật liệu dưới điều kiện gia công nóng chảy. Đối với mẫu PLA-20LC-0DCP, phổ thể hiện sự chồng lấp đặc trưng của hai pha PLA và lignocellulose, với đỉnh hấp thụ mạnh tại khoảng 1754 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn của nhóm carbonyl (C=O) trong liên kết ester của PLA, cùng với dải rộng tại khoảng 3340 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl (-OH) từ cellulose, hemicellulose và lignin. Các đỉnh trong vùng 1200–1000 cm^{-1} tương ứng với dao động C–O–C và C–O của liên kết glycosidic trong polysaccharide cũng được quan sát rõ, phản ánh sự hiện diện của pha lignocellulose trong hệ composite.

Khi bổ sung 1,5% DCP, phổ FTIR của mẫu PLA-20LC-1.5DCP có sự biến đổi đáng kể về cường độ và hình dạng của các dải hấp thụ đặc trưng. Dải -OH tại khoảng

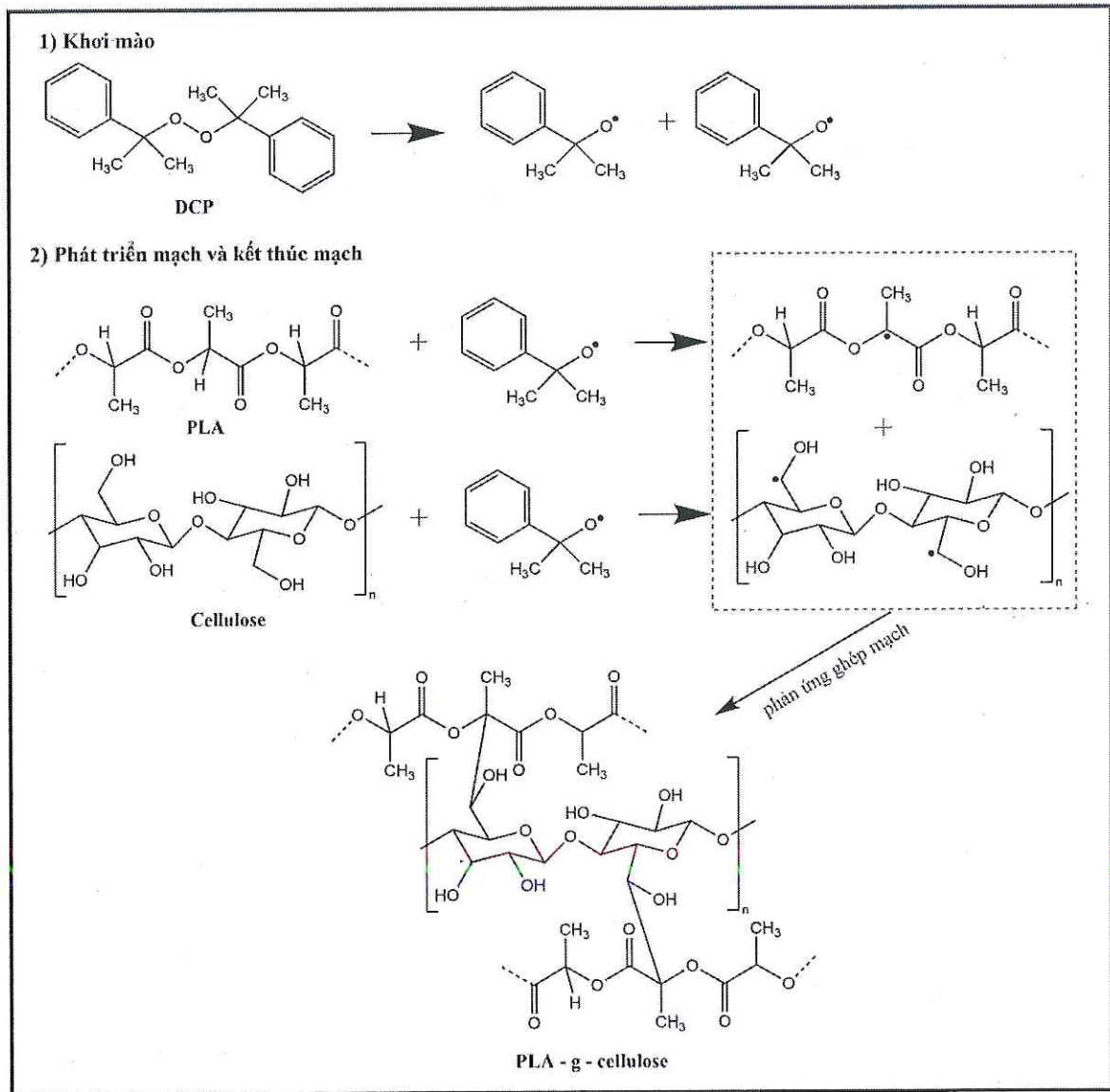
3340 cm^{-1} giảm cường độ rõ rệt so với mẫu không có DCP, cho thấy một phần các nhóm hydroxyl tự do trên bề mặt lignocellulose đã tham gia vào các phản ứng gốc tự do trong quá trình gia công. Điều này phù hợp với cơ chế khơi mào của dicumyl peroxide, trong đó DCP phân hủy nhiệt tạo ra các gốc tự do có khả năng tách hydrogen từ cả mạch PLA và các nhóm $-\text{OH}$ của cellulose, từ đó hình thành các liên kết ghép giữa hai pha.

Đồng thời, đỉnh $\text{C}=\text{O}$ tại khoảng 1754 cm^{-1} có xu hướng mở rộng và giảm cường độ tương đối, phản ánh sự thay đổi môi trường hóa học xung quanh nhóm ester của PLA. Sự biến đổi này có thể liên quan đến quá trình bao phủ bề mặt lignocellulose bởi các mạch PLA đã được hoạt hóa, cũng như sự hình thành các tương tác liên pha mạnh hơn, bao gồm liên kết hydro và liên kết cộng hóa trị cục bộ. Trong vùng $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, các đỉnh đặc trưng cho dao động $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ và $\text{C}-\text{O}$ của polysaccharide có xu hướng giảm cường độ trong mẫu có DCP, cho thấy sự tiêu hao một phần các nhóm chức chứa oxy trong cấu trúc glycosidic do tham gia vào quá trình ghép hóa học.

Những biến đổi này phù hợp với kết quả được báo cáo bởi Dhar và cộng sự, trong đó quá trình đun nóng chảy PLA với dicumyl peroxide dẫn đến sự hình thành cấu trúc PLA-g-CNC thông qua liên kết $\text{C}-\text{C}$ giữa mạch PLA và bề mặt cellulose, mà không tạo ra các nhóm chức hoàn toàn mới có thể quan sát rõ ràng trên phổ FTIR[46]. Thay vào đó, sự thay đổi chủ yếu thể hiện qua sự dịch chuyển nhẹ, mở rộng và thay đổi cường độ của các dải hấp thụ hiện hữu.

Tổng thể, phổ FTIR cho thấy mặc dù không xuất hiện các đỉnh hấp thụ mới đặc trưng cho sự hình thành nhóm chức mới, nhưng sự suy giảm cường độ của dải $-\text{OH}$, sự biến đổi của đỉnh $\text{C}=\text{O}$ và sự thay đổi trong vùng dao động $\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{O}$ là những bằng chứng cho thấy DCP đã khơi mào hiệu quả phản ứng gốc tự do trong quá trình gia công. Các gốc tự do hình thành từ sự phân hủy của DCP có khả năng tấn công vào mạch PLA cũng như các nhóm hydroxyl trên bề mặt lignocellulose, từ đó thúc đẩy quá trình ghép mạch PLA lên bề mặt pha gia cường. Quá trình này không tạo ra các nhóm chức mới rõ rệt trên phổ FTIR, nhưng làm giảm số lượng nhóm hydroxyl tự do, đồng thời tăng cường tương tác liên pha và cải thiện mức độ tương hợp trong hệ composite PLA/lignocellulose, trong khi vẫn bảo toàn cấu trúc cơ bản của PLA.

Từ những phân tích trên, có thể đề xuất cơ chế tương tác trong hệ PLA/LC có mặt DCP theo hướng phản ứng ghép gốc tự do (như Hình 3.4), trong đó DCP phân hủy tạo gốc tự do, khơi mào quá trình hình thành các gốc hoạt hóa trên mạch PLA và lignocellulose. Các gốc này sau đó tái kết hợp, hình thành liên kết hóa học hoặc liên kết ghép giữa PLA và pha lignocellulose, góp phần tăng cường độ bám dính liên pha, hạn chế hiện tượng tách pha và nâng cao tính chất cơ lý của vật liệu composite.



Hình 3.4 Cơ chế đề xuất của phản ứng ghép PLA – Cellulose khởi đầu bằng gốc tự do [45], [46].

Dưới tác dụng của nhiệt trong quá trình trộn nóng chảy, dicumyl peroxide (DCP) phân hủy tạo thành các gốc tự do cumyloxy. Các gốc này nhanh chóng phân cắt β , sinh ra các gốc tự do có hoạt tính cao, đóng vai trò là tác nhân khơi mào phản ứng. Các gốc tự do này có khả năng tách nguyên tử hydrogen từ mạch poly(lactic acid) (PLA), hình thành các gốc PLA $^{\bullet}$, đồng thời cũng có thể tấn công vào các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) trên bề mặt pha gia cường, tạo ra các gốc hoạt hóa trên lignocellulose.

Trong hệ vật liệu thực tế, pha gia cường sử dụng là lignocellulose, bao gồm cellulose, hemicellulose và lignin. Tuy nhiên, trong cơ chế phản ứng, cellulose (thường được biểu diễn dưới dạng đơn vị cellobiose) được sử dụng làm đại diện cho toàn bộ pha lignocellulose. Nguyên nhân là do sau quá trình xử lý kiềm, hàm lượng hemicellulose và một phần lignin đã bị loại bỏ đáng kể, làm tăng tỷ lệ cellulose và đồng thời làm lộ ra

nhiều nhóm $-OH$ tự do trên bề mặt. Chính các nhóm chức này là vị trí phản ứng chủ yếu trong cơ chế ghép mạch với PLA dưới tác dụng của DCP. Ngoài ra, xét về bản chất phản ứng gốc tự do, các vị trí $-OH$ của cellulose có khả năng tham gia phản ứng cao hơn so với cấu trúc thom ít hoạt tính của lignin, trong khi hemicellulose đã suy giảm đáng kể sau xử lý. Do đó, cellulose được xem là thành phần chi phối về mặt phản ứng và được lựa chọn để mô hình hóa cơ chế.

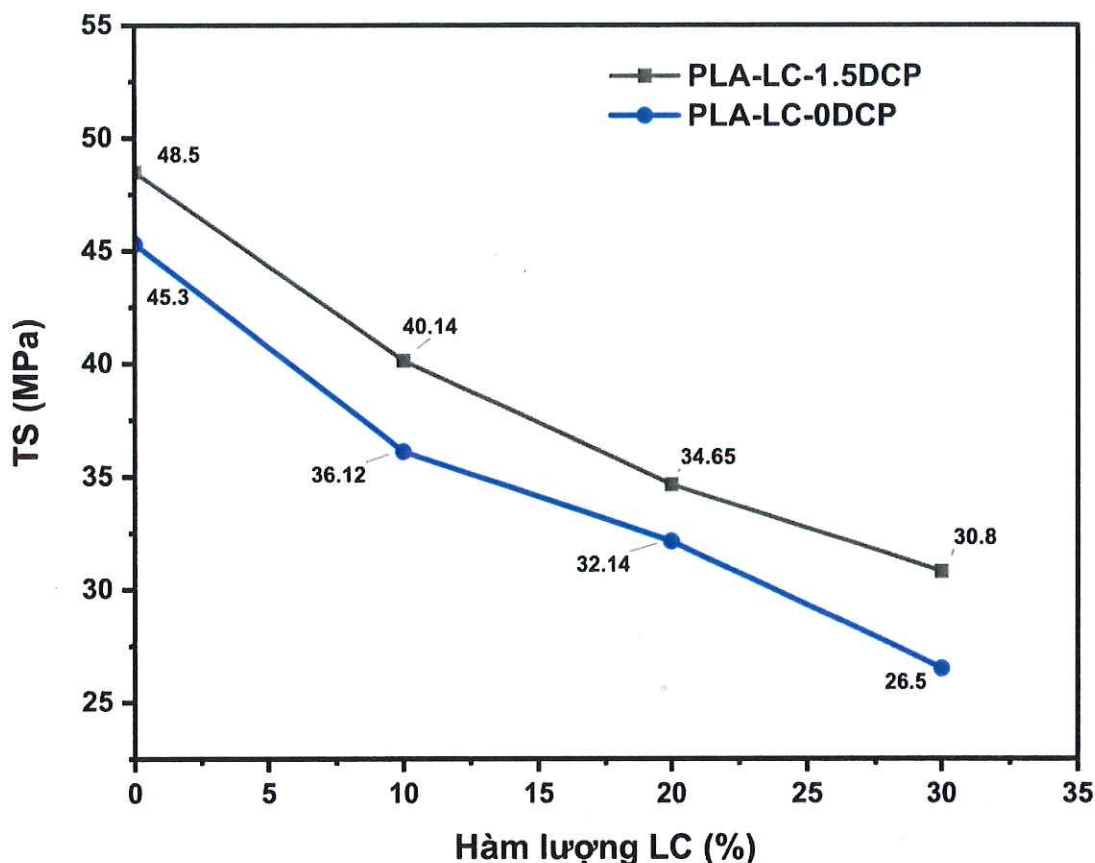
Sau khi hình thành, các gốc tự do trên PLA và cellulose có thể tái kết hợp với nhau, tạo nên liên kết cộng hóa trị giữa hai pha, hình thành cấu trúc ghép mạch PLA-g-cellulose. Bên cạnh đó, các gốc $PLA\cdot$ cũng có thể tái kết hợp với nhau, dẫn đến sự hình thành các cấu trúc phân nhánh hoặc liên kết ngang cục bộ trong pha nền polymer, làm tăng khối lượng phân tử hiệu dụng và mật độ vướng mạch của hệ.

Kết quả của các quá trình này là sự hình thành một lớp liên pha có liên kết hóa học giữa PLA và pha lignocellulose (được đại diện bởi cellulose), góp phần cải thiện đáng kể độ bám dính liên pha, hạn chế hiện tượng tách pha và nâng cao hiệu quả truyền ứng suất trong vật liệu composite. Đồng thời, sự hình thành cấu trúc ghép và phân nhánh cũng làm tăng độ nhớt nóng chảy và độ ổn định nhiệt của hệ, phù hợp với các kết quả thực nghiệm quan sát được từ mô men xoắn và phân tích TGA.

3.2.4 Đánh giá tính chất cơ lý của vật liệu composite

3.2.4.1 Đánh giá các ảnh hưởng tới độ bền kéo đứt của vật liệu

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng lignocellulose và vai trò của DCP đến tính chất cơ học của vật liệu, độ bền kéo đứt (TS) của các mẫu composite đã được khảo sát theo các hàm lượng lignocellulose khác nhau. Kết quả cho thấy, đối với cả hai hệ vật liệu, TS đều giảm khi hàm lượng lignocellulose tăng, phản ánh ảnh hưởng của pha gia cường đến khả năng chịu tải của hệ composite. Cụ thể, ở hệ không chứa DCP, TS giảm từ 45,3 MPa (0% LC) xuống 36,12 MPa (10% LC), 32,14 MPa (20% LC) và 26,5 MPa (30% LC). Tương tự, đối với hệ có bổ sung 1,5% DCP, TS giảm từ 48,5 MPa xuống 40,14 MPa, 34,65 MPa và 30,8 MPa tương ứng với các hàm lượng lignocellulose 10%, 20% và 30%. Tại cùng một hàm lượng LC, hệ có DCP luôn cho độ bền kéo đứt cao hơn so với hệ không chứa DCP, cho thấy vai trò tăng cường cơ tính của DCP. Kết quả khảo sát độ bền kéo đứt được thể hiện trong Hình 3.5.



Hình 3.5. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu chế tạo.

Sự suy giảm độ bền kéo khi tăng hàm lượng lignocellulose xuất phát từ mức độ tương hợp pha thấp giữa PLA (kỵ nước) và lignocellulose (ưa nước), dẫn đến phân tán pha gia cường chưa tối ưu và hình thành các vùng tập trung ứng suất trong cấu trúc composite. Các khuyết tật vi mô như lỗ rỗng, ranh giới pha yếu và hiện tượng kéo bật sợi làm giảm hiệu quả truyền ứng suất từ nền polymer sang pha gia cường, từ đó làm giảm độ bền kéo tổng thể của vật liệu.

Tuy nhiên, tại cùng một hàm lượng lignocellulose, hệ có bổ sung DCP luôn thể hiện độ bền kéo cao hơn và mức suy giảm thấp hơn so với hệ không chứa DCP. Hiệu quả này đặc biệt rõ ở hàm lượng lignocellulose cao, khi mức suy giảm tại 30% LC giảm từ 41,50% xuống còn 36,49%. Điều này cho thấy vai trò quan trọng của DCP trong việc cải thiện tương hợp pha. Dưới tác dụng của nhiệt, DCP phân hủy tạo gốc tự do, thúc đẩy phản ứng ghép giữa PLA và các nhóm hydroxyl trên bề mặt lignocellulose (chủ yếu là cellulose), hình thành các liên kết PLA-g-cellulose tại vùng liên pha. Nhờ đó, độ bám dính giữa hai pha được tăng cường, hạn chế sự hình thành khuyết tật và nâng cao hiệu quả truyền ứng suất trong vật liệu.

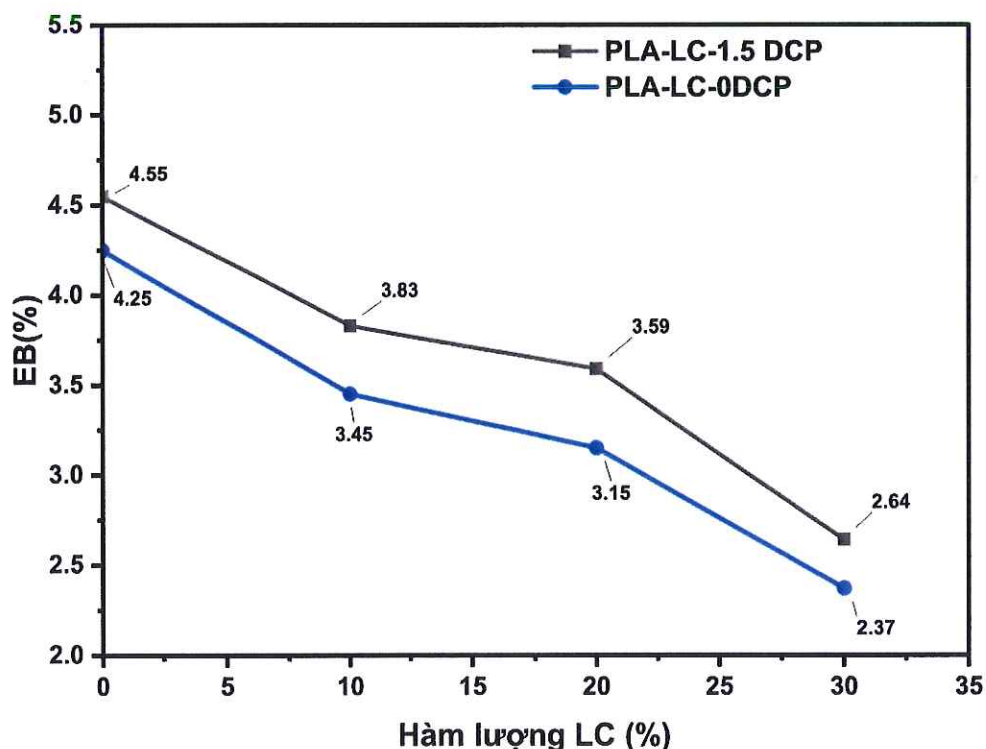
Mặc dù không thể khắc phục hoàn toàn xu hướng suy giảm cơ tính khi tăng hàm lượng lignocellulose, việc sử dụng DCP đã giúp làm giảm đáng kể tốc độ suy giảm này,

đồng thời duy trì độ bền kéo của vật liệu ở mức tương đối cao. Đặc biệt, ở các hệ có hàm lượng lignocellulose từ 20–30%, giá trị độ bền kéo vẫn đạt trong khoảng 30–35 MPa đối với mẫu có DCP, đây là mức cơ tính vẫn đáp ứng được yêu cầu của một số ứng dụng không chịu tải trọng cao, chẳng hạn như vật liệu vách ngăn, tấm ốp, bao bì cứng hoặc các sản phẩm nhựa sinh học thay thế nhựa truyền thống trong điều kiện sử dụng thông thường.

Như vậy, kết quả cho thấy việc bổ sung lignocellulose giúp giảm chi phí và tận dụng nguồn phế phẩm nông nghiệp, trong khi DCP đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện tương hợp pha và duy trì cơ tính ở mức chấp nhận được. Sự kết hợp này tạo ra một hệ vật liệu composite có tính cân bằng giữa hiệu năng cơ học và hiệu quả kinh tế, phù hợp với định hướng phát triển vật liệu bền vững và thân thiện môi trường.

3.2.4.2 Đánh giá các ảnh hưởng tới độ giãn dài khi đứt của vật liệu

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng lignocellulose và sự có mặt của DCP đến khả năng biến dạng dẻo của vật liệu, độ giãn dài khi đứt của các mẫu composite được khảo sát và biểu diễn theo hàm lượng LC, kết quả được thể hiện trong hình 3.6 dưới đây.



Hình 3.6. Độ giãn dài khi đứt của mẫu vật liệu composite.

Tương tự xu hướng biến đổi của độ bền kéo, Hình 3.6 cho thấy độ giãn dài khi đứt (ϵ_b) của hệ composite PLA/lignocellulose cũng giảm dần khi hàm lượng

lignocellulose tăng, phản ánh sự suy giảm khả năng biến dạng dẻo của vật liệu. Cụ thể, đối với hệ không chứa DCP, ϵ_b giảm từ 4,25% (0% LC) xuống 3,45% (10% LC), 3,15% (20% LC) và đạt giá trị thấp nhất 2,37% tại 30% LC. Xu hướng tương tự được ghi nhận ở hệ có bổ sung 1,5% DCP, trong đó ϵ_b giảm từ 4,55% xuống 3,83%, 3,59% và 2,64% tương ứng với các hàm lượng LC tăng dần.

Sự suy giảm này phù hợp với bản chất của lignocellulose là pha gia cường có độ cứng cao và khả năng biến dạng hạn chế. Khi hàm lượng lignocellulose tăng, pha nền PLA bị gián đoạn rõ rệt hơn bởi các hạt gia cường, làm giảm khả năng trượt và biến dạng của chuỗi polymer, đồng thời hình thành các điểm tập trung ứng suất trong cấu trúc. Do đó, vật liệu có xu hướng phá hủy sớm hơn, dẫn đến giảm độ giãn dài khi đứt. Xu hướng này tương đồng với sự suy giảm độ bền kéo đã phân tích ở trên, cho thấy vai trò chi phối của mức độ tương hợp pha đến hành vi cơ học tổng thể của hệ composite.

Tuy nhiên, tại cùng một hàm lượng lignocellulose, hệ có bổ sung DCP luôn duy trì giá trị ϵ_b cao hơn so với hệ không chứa DCP. Cụ thể, tại 10% LC, ϵ_b tăng từ 3,45% lên 3,83%; tại 20% LC tăng từ 3,15% lên 3,59%; và tại 30% LC tăng từ 2,37% lên 2,64%. Mặc dù mức cải thiện không lớn, nhưng xu hướng này ổn định trên toàn bộ dải hàm lượng LC, cho thấy DCP có vai trò tích cực trong việc duy trì khả năng biến dạng của vật liệu.

Hiệu quả này có thể được giải thích thông qua cơ chế tương hợp phản ứng, trong đó DCP tạo gốc tự do và thúc đẩy phản ứng ghép giữa PLA và các nhóm hydroxyl trên lignocellulose (chủ yếu là cellulose), hình thành liên kết PLA-g-cellulose tại vùng liên pha. Nhờ đó, độ bám dính giữa hai pha được cải thiện, hạn chế sự tách pha và giảm các điểm khởi phát nứt, từ đó cho phép vật liệu chịu biến dạng lớn hơn trước khi phá hủy. Đáng chú ý, hiệu quả của DCP thể hiện rõ hơn ở vùng hàm lượng lignocellulose trung bình, khi pha gia cường đủ lớn để ảnh hưởng đến cấu trúc nhưng chưa làm gián đoạn hoàn toàn tính liên tục của pha nền.

Tổng thể, kết quả cho thấy việc bổ sung lignocellulose làm giảm độ giãn dài khi đứt, tuy nhiên mức suy giảm này có thể được kiểm soát hiệu quả thông qua việc sử dụng DCP. Kết hợp với kết quả độ bền kéo, có thể khẳng định rằng hệ vật liệu vẫn duy trì được sự cân bằng tương đối giữa độ bền và độ dẻo, đặc biệt ở các mẫu có DCP, qua đó đáp ứng yêu cầu của một số ứng dụng thực tiễn không đòi hỏi biến dạng lớn nhưng cần độ ổn định cơ học và khả năng gia công tốt.

3.2.4.3 Đánh giá các ảnh hưởng tới độ bền và đập của vật liệu

Độ bền và đập Izod của các mẫu vật liệu PLA và composite PLA/lignocellulose trình bày trong Bảng 3.3 dưới đây.

Bảng 3.3. Kết quả đo độ bền và đập Izod của các vật liệu.

Mẫu	Độ bền và đập Izod (kJ/m ²)
PLA-0LC-0DCP	5,21
PLA-0LC-1.5DCP	3,86
PLA-20LC-0DCP	3,48
PLA-20LC-1.5DCP	2,67

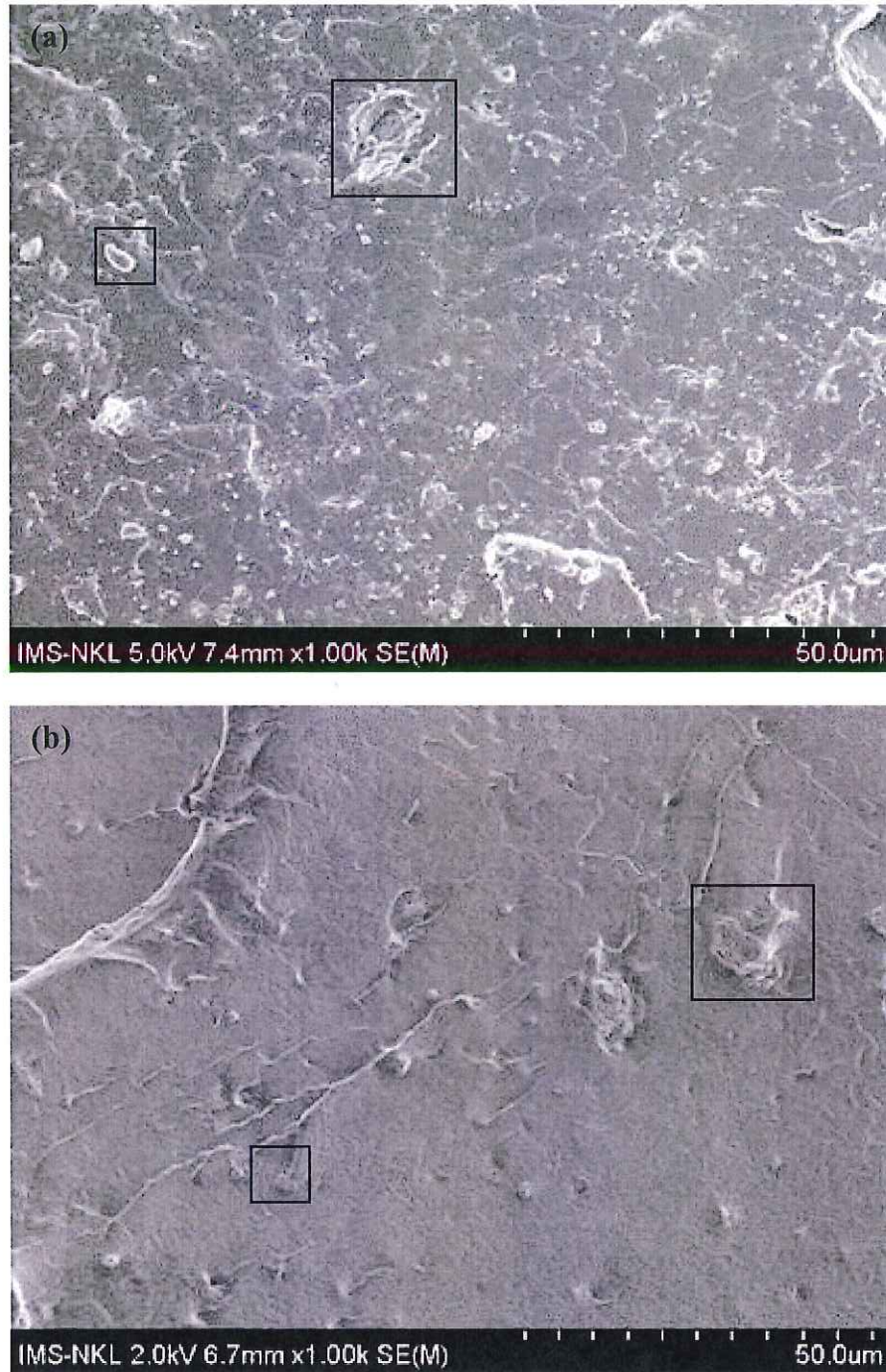
Đối với hệ không chứa lignocellulose (0% LC), mẫu PLA-0LC-0DCP có độ bền và đập đạt 5,21 kJ/m², trong khi khi bổ sung 1,5% DCP (PLA-0LC-1.5DCP), giá trị này giảm xuống còn 3,86 kJ/m². Kết quả này cho thấy trong PLA nguyên chất, DCP không cải thiện mà còn làm suy giảm độ bền và đập. Nguyên nhân có thể do DCP khơi mào phản ứng gốc tự do dẫn đến sự hình thành cấu trúc phân nhánh hoặc liên kết ngang cục bộ, làm giảm độ linh động của mạch polymer và hạn chế khả năng biến dạng dẻo, từ đó làm vật liệu trở nên giòn hơn khi chịu tác động va đập.

Đối với hệ chứa 20% lignocellulose, mẫu PLA-20LC-0DCP có độ bền và đập đạt 3,48 kJ/m². Khi bổ sung 1,5% DCP (PLA-20LC-1.5DCP), giá trị này tiếp tục giảm xuống còn 2,67 kJ/m². Như vậy, tương tự hệ PLA nguyên chất, việc bổ sung DCP trong hệ composite cũng không cải thiện độ bền và đập mà còn làm giảm khả năng chịu va đập của vật liệu. Điều này cho thấy mặc dù DCP có thể góp phần cải thiện tương hợp liên pha, nhưng đồng thời cũng làm tăng độ cứng cục bộ của hệ do hình thành cấu trúc phân nhánh hoặc liên kết ngang mức độ thấp, khiến vật liệu kém khả năng hấp thụ năng lượng khi va đập.

So sánh giữa hai hệ vật liệu (0% LC và 20% LC) cho thấy việc bổ sung lignocellulose làm giảm đáng kể độ bền và đập, bất kể có hay không có DCP. Sự suy giảm này xuất phát từ bản chất giòn và độ tương hợp hạn chế của lignocellulose với nền PLA, dẫn đến sự hình thành các vùng tập trung ứng suất và khuyết tật vi mô trong cấu trúc vật liệu.

3.2.5 Đánh giá hình thái học bề mặt phá hủy của vật liệu composite

Để đánh giá hình thái học bề mặt phá hủy và mức độ tương hợp giữa pha nền và pha gia cường, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu composite có và không có DCP được khảo sát, kết quả thể hiện trong hình 3. dưới đây.



Hình 3.7. Ảnh SEM bề mặt bề gãy của các mẫu: (a) PLA-20LC-0DCP; (b) PLA-20LC-1.5DCP

Dựa trên ảnh SEM bề mặt gãy của hai mẫu (Hình 3.7), có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái vi cấu trúc, phản ánh trực tiếp mức độ tương hợp pha và cơ chế phá hủy của vật liệu khi có và không có DCP.

Đối với mẫu PLA-20LC-0DCP, bề mặt gãy thể hiện trạng thái không đồng nhất, tương đối thô ráp, với sự xuất hiện của các cụm lignocellulose phân tán kém trong nền PLA. Các dấu vết kéo bật sợi (fiber pull-out), cùng với sự tồn tại của các lỗ rỗng vi mô, cho thấy sự bám dính liên pha yếu giữa PLA (kỵ nước) và lignocellulose (ưa nước). Sự không tương hợp này dẫn đến việc ứng suất không được truyền hiệu quả qua bề mặt phân cách, làm cho vật liệu dễ bị phá hủy theo cơ chế tách pha. Do đó, quá trình phá hủy chủ yếu xảy ra thông qua sự kéo bật pha gia cường ra khỏi nền polymer, đặc trưng cho hệ composite có liên kết liên pha kém.

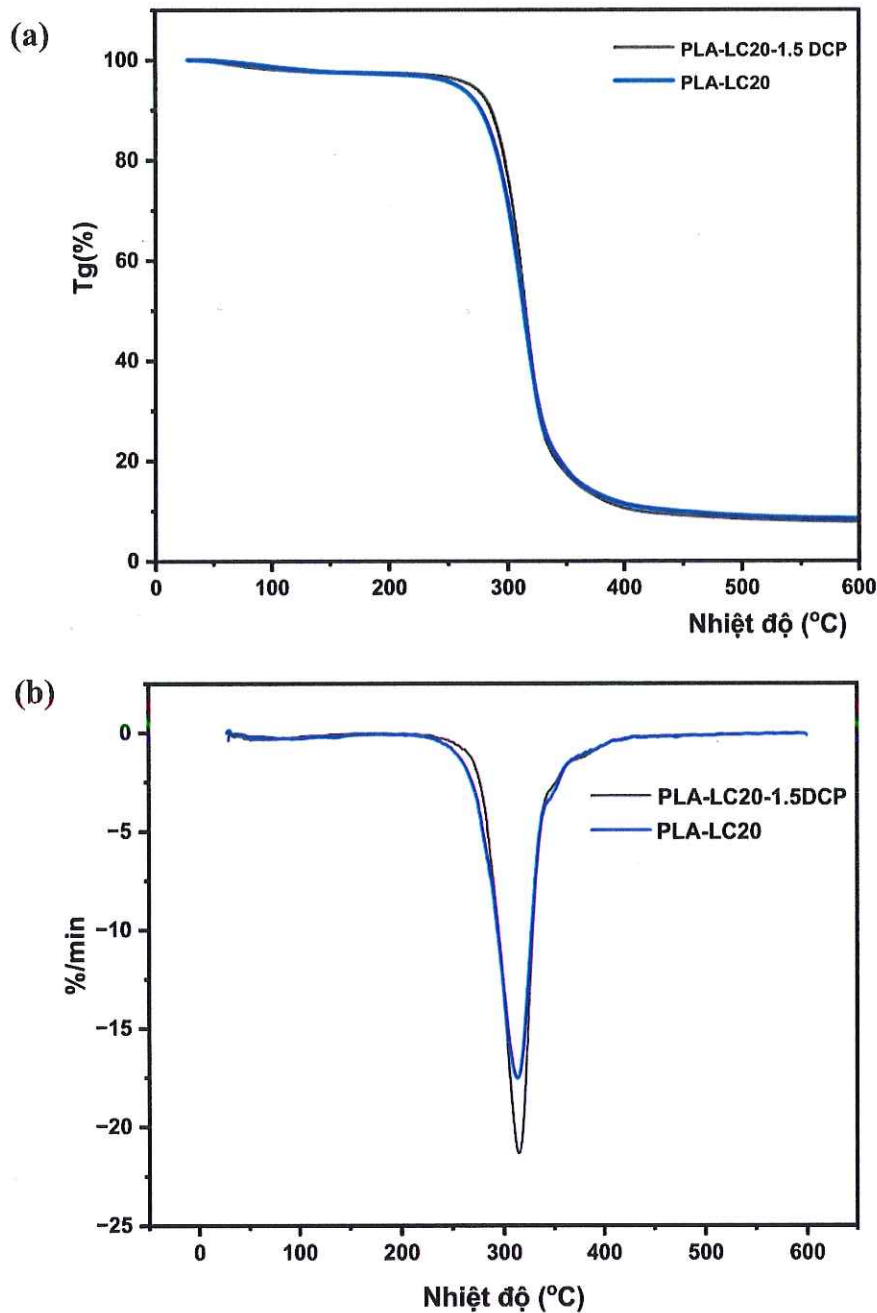
Ngược lại, đối với mẫu PLA-20LC-1.5DCP, bề mặt gãy trở nên đồng đều và liên tục hơn đáng kể, với sự giảm rõ rệt của các vùng tập trung pha gia cường. Lignocellulose được phân tán tốt hơn trong nền PLA, đồng thời các lỗ rỗng và khuyết tật vi mô cũng giảm đi. Sự xuất hiện của các vết nứt dạng lan truyền kết hợp với các cấu trúc xé rách cho thấy cơ chế phá hủy đã chuyển sang dạng đứt nền kèm theo biến dạng dẻo. Điều này phản ánh khả năng truyền ứng suất hiệu quả hơn giữa hai pha, đồng thời cho phép vật liệu hấp thụ và tiêu tán năng lượng tốt hơn trong quá trình phá hủy.

Sự thay đổi về hình thái học này có thể được giải thích dựa trên vai trò của DCP trong quá trình trộn nóng chảy. DCP phân hủy tạo gốc tự do, khơi mào phản ứng ghép giữa mạch PLA và các nhóm hydroxyl trên bề mặt lignocellulose (chủ yếu là cellulose), hình thành liên kết PLA-g-cellulose tại vùng liên pha. Các liên kết này làm tăng độ bám dính giữa hai pha, hạn chế hiện tượng tách pha và giảm sự hình thành các khuyết tật vi mô. Kết quả là cấu trúc vật liệu trở nên đồng nhất hơn, đồng thời cơ chế phá hủy chuyển từ dạng giòn sang dạng có khả năng biến dạng.

Tổng thể, kết quả SEM cung cấp bằng chứng trực quan cho thấy việc bổ sung DCP (1,5%) đã cải thiện đáng kể mức độ tương hợp pha trong hệ PLA/lignocellulose. Sự cải thiện này không chỉ thể hiện ở cấu trúc vi mô mà còn phù hợp với các kết quả phân tích FTIR và TGA, qua đó khẳng định vai trò của DCP trong việc thúc đẩy cơ chế tương hợp phản ứng và nâng cao hiệu năng cơ học của vật liệu composite.

3.2.6 Đánh giá độ bền nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu

Các kết quả đo độ bền nhiệt (TGA) của các mẫu PLA/LC có DCP và không có DCP được trình bày trong hình 3.8 dưới đây:



Hình 3.8 Kết quả đo độ bền nhiệt của các vật liệu PLA/LC: (a) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng (TGA); (b) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (DTG).

Giảm đồ TGA của vật liệu composite PLA/lignocellulose cho thấy sự cải thiện nhẹ nhưng có ý nghĩa về độ bền nhiệt khi có mặt DCP, phản ánh sự thay đổi về cấu trúc ở cấp độ phân tử trong quá trình trộn hợp nóng chảy. Cụ thể, mẫu có chứa DCP thể hiện xu hướng dịch chuyển đường phân hủy về phía nhiệt độ cao hơn so với mẫu không chứa DCP, đồng thời tốc độ mất khối lượng trong vùng phân hủy chính (khoảng 300–380°C)

diễn ra chậm hơn. Điều này cho thấy hệ vật liệu cần nhiều năng lượng hơn để phá vỡ cấu trúc polymer.

Hiện tượng này có thể được giải thích dựa trên cơ chế phản ứng gốc tự do của DCP. Khi phân hủy nhiệt, DCP tạo ra các gốc tự do có khả năng tách hydrogen từ mạch PLA, hình thành gốc PLA•. Các gốc này sau đó tham gia phản ứng ghép với các nhóm hydroxyl trên bề mặt lignocellulose (được đại diện bởi cellulose), tạo liên kết cộng hóa trị PLA-g-cellulose tại vùng liên pha. Bên cạnh đó, các gốc PLA• cũng có thể tái kết hợp với nhau, hình thành cấu trúc phân nhánh hoặc liên kết ngang mức độ thấp trong pha nền. Các quá trình này làm tăng mật độ vướng mạch và hạn chế chuyển động cục bộ của chuỗi polymer khi gia nhiệt, từ đó làm chậm quá trình depolymerization và nâng cao độ ổn định nhiệt của vật liệu.

Ngoài ra, sự hình thành lớp liên pha có liên kết hóa học còn giúp giảm sự tồn tại của các khuyết tật vi mô và tăng hiệu quả truyền ứng suất giữa các pha, góp phần làm hệ vật liệu phân hủy ổn định hơn. Do đó, sự thay đổi của đường TGA được xem là bằng chứng gián tiếp cho thấy quá trình tương hợp phản ứng do DCP xúc tiến đã xảy ra trong hệ composite.

Bảng 3.4 Thông số phân hủy nhiệt của vật liệu PLA-LC polymer composite

Mẫu	Tonset	Tmax	Hàm lượng tro (%)
PLA-LC20	278	318	8,43
PLA-LC20-1.5DCP	284	324	8,51

Các thông số đặc trưng thu được từ phân tích TGA (Bảng 3.4) cho thấy xu hướng cải thiện rõ ràng về độ bền nhiệt của vật liệu khi có mặt DCP. Cụ thể, nhiệt độ bắt đầu phân hủy (Tonset) của mẫu PLA-LC20 tăng từ 278°C lên 284°C khi bổ sung 1,5% DCP, trong khi nhiệt độ phân hủy cực đại (Tmax) tăng từ 318°C lên 324°C. Sự gia tăng này, mặc dù không lớn, nhưng có ý nghĩa về mặt cơ chế, cho thấy sự ổn định nhiệt của hệ đã được cải thiện.

Bên cạnh đó, hàm lượng tro (char yield) của mẫu có DCP cũng tăng nhẹ (từ 8,43% lên 8,51%), phản ánh xu hướng hình thành phần dư nhiệt bền hơn sau quá trình phân hủy. Điều này có thể liên quan đến sự hiện diện của cấu trúc liên kết chéo hoặc các đoạn polymer ghép với lignocellulose, vốn có khả năng chịu nhiệt tốt hơn so với PLA thuần.

Tổng thể, sự gia tăng đồng thời của Tonset, Tmax và hàm lượng tro là minh chứng định lượng cho hiệu quả của DCP trong việc cải thiện độ bền nhiệt của vật liệu. Kết quả này phù hợp với cơ chế đã đề xuất, trong đó các phản ứng ghép PLA-cellulose, cùng với sự hình thành cấu trúc phân nhánh và liên kết ngang mức độ thấp, góp phần tạo nên hệ composite có cấu trúc ổn định hơn về mặt nhiệt.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite sinh học trên cơ sở poly(lactic acid) (PLA) được gia cường bằng lignocellulose tách từ vỏ quả cà phê đã được chế tạo thành công bằng phương pháp trộn nóng chảy và ép tạo hình. Kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu thu được có cấu trúc đồng nhất, với pha gia cường phân tán ổn định trong nền polymer.

i. Tách được lignocellulose từ vỏ quả cà phê bằng phương pháp xử lý nước nóng kết hợp dung dịch kiềm loãng. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (FTIR) cho thấy mẫu thu được là lignocellulose. Hiệu suất thu lignocellulose đạt giá trị trung bình $38,36 \pm 2,43\%$.

ii. Vật liệu polymer composite sinh học trên cơ sở poly(lactic acid) và lignocellulose thu nhận từ vỏ quả cà phê đã được chế tạo thành công bằng phương pháp trộn nóng chảy kết hợp ép nóng. Việc đồng thời sử dụng DCP và PEG cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc tăng cường tương tác liên pha và nâng cao độ ổn định cấu trúc của hệ composite.

- Độ bền kéo đứt (TS) giảm khi tăng hàm lượng lignocellulose ở cả hai hệ. Đối với hệ không chứa DCP, TS giảm từ 45,3 MPa xuống 26,5 MPa khi hàm lượng LC tăng từ 0 lên 30%; trong khi ở hệ có 1,5% DCP, TS giảm từ 48,5 MPa xuống 30,8 MPa. Tại cùng hàm lượng LC, vật liệu có bổ sung DCP luôn cho giá trị TS cao hơn, cho thấy DCP góp phần tăng cường liên kết liên pha và cải thiện cơ tính của composite

- Đối với hệ không chứa DCP, eb giảm từ 4,25% xuống 2,37% khi hàm lượng LC tăng từ 0 lên 30%; trong khi ở hệ có 1,5% DCP, eb giảm từ 4,55% xuống 2,64%. Tại cùng hàm lượng LC, hệ có DCP luôn duy trì giá trị eb cao hơn, cho thấy DCP góp phần cải thiện độ dẻo và khả năng biến dạng của vật liệu.

- Polymer composite có tỉ trọng nằm trong khoảng từ 1,25 đến 1,34 g/cm³, có độ bền va đập 2,67 – 5,21 kJ/m²

2. Kiến nghị

Từ các kết quả đạt được, một số định hướng nghiên cứu được đề xuất như sau:

- Tiếp tục nghiên cứu các phương pháp biến tính bề mặt lignocellulose (xử lý hóa học hoặc sử dụng các chất tương hợp khác) nhằm tăng cường tương tác liên pha với nền PLA, qua đó cải thiện tính chất cơ lý của vật liệu composite.

- Khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt và hình thái của lignocellulose đến khả năng phân tán và tính chất tổng thể của vật liệu.

- Định hướng ứng dụng thực tế như sản xuất các sản phẩm nhựa kỹ thuật nhẹ, bao bì sinh học hoặc vật liệu xây dựng nhẹ (tấm ốp, vách ngăn), từ đó tiến tới khả năng thương mại hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. K. Chawla, *Composite Materials*. New York, NY: Springer New York, 2012.
- [2] S. Acharya, T. Ghosh, T. Deepak, and V. M. Mohan, 'Green Revolution in Composites: A Review on Bio-Based and Agricultural Waste-Derived Composite Materials', in *Smart Materials Engineering*, Cham: Springer Nature Switzerland, 2026, pp. 87–102.
- [3] M. P. Reddy, N. Alsaleh, S. Ataya, K. R. Gopal, and A. M. A. Mohamed, 'Recent advances in fabrication and performance of metal matrix composites (MMCs): A comprehensive review', *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 39, pp. 8076–8097, Nov. 2025.
- [4] M. Ravichandran, M. Balasubramanian, C. Anand Chairman, D. Pritima, V. Dhinakaran, and B. Stalin, 'Recent developments in Polymer Matrix Composites –A review', *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 988, no. 1, p. 012096, Dec. 2020.
- [5] Ayesha Khan *et al.*, 'A Comprehensive Review on Polymer Nanocomposites; Classification, Properties and Potential Applications', *JOURNAL OF NANOSCOPE (JN)*, vol. 4, no. 1, pp. 45–74, Jun. 2023.
- [6] X. Sun, J. Wei, W. Cao, and W. Li, 'Metal-organic frameworks-based smart anti-corrosion composite coatings: Recent advances, mechanisms, and future perspectives', *Prog. Org. Coat.*, vol. 213, p. 109902, Apr. 2026.
- [7] D. Ding, 'Processing, properties and applications of ceramic matrix composites, SiC f /SiC', in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Elsevier, 2014, pp. 9–25.
- [8] U. Shukla and K. Garg, 'Journey of smart material from composite to shape memory alloy (SMA), characterization and their applications-A review', *Smart Mater. Med.*, vol. 4, pp. 227–242, 2023.
- [9] Y. Yang, Z. Miao, Y. Liu, H. Tu, and Y. Wei, 'A comprehensive review of fiber-reinforced polymer-matrix composites under low-velocity impact', *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 33, no. 1, Dec. 2026.
- [10] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, 'A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance', *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98–112, Apr. 2016.
- [11] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites*. CRC Press, 2007.

- [12] M. J. Hernández-Alvarado, A. E. Rodríguez-Salazar, A. M. Torres-Huerta, F. Gutiérrez-Galicia, L. A. Hernández-Alvarado, and M. A. Domínguez-Crespo, 'The evolution of biocomposites in renewable energy: An integrated review of research trends, patent activity, and technological innovation (2004–2024)', *Fuel*, vol. 404, p. 136225, Jan. 2026.
- [13] R. Auras, L. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, Eds., *Poly(Lactic Acid)*. Wiley, 2010.
- [14] L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, 'Processing technologies for poly(lactic acid)', Aug. 2008.
- [15] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, 'Poly(lactic acid) fiber: An overview', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 455–482, Apr. 2007.
- [16] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal, and M.-C. Heuzey, 'Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 125, pp. 307–360, Mar. 2019.
- [17] S. Doppalapudi, A. Jain, W. Khan, and A. J. Domb, 'Biodegradable polymers—*an overview*', *Polym. Adv. Technol.*, vol. 25, no. 5, pp. 427–435, May 2014.
- [18] M. Mangal, C. V. Rao, and T. Banerjee, 'Bioplastic: an eco-friendly alternative to non-biodegradable plastic', *Polym. Int.*, vol. 72, no. 11, pp. 984–996, Nov. 2023.
- [19] L. B. Cangussu, J. C. Melo, A. S. Franca, and L. S. Oliveira, 'Chemical Characterization of Coffee Husks, a By-Product of Coffea arabica Production', *Foods*, vol. 10, no. 12, p. 3125, Dec. 2021.
- [20] H. Chu, Z. Chen, Y. Chen, D. Wei, Y. Liu, and H. Zhao, 'Mechanical Properties and Crystallinity of Specific PLA/Cellulose Composites by Surface Modification of Nanofibrillated Cellulose', *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 17, p. 2474, Aug. 2024.
- [21] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona, 'Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview', *Compos. B Eng.*, vol. 43, no. 7, pp. 2883–2892, Oct. 2012.
- [22] J. X. Sun, X. F. Sun, H. Zhao, and R. C. Sun, 'Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 84, no. 2, pp. 331–339, May 2004.

- [23] R. S. Reis, L. G. P. Tienne, D. de H. S. Souza, M. de F. V. Marques, and S. N. Monteiro, 'Characterization of coffee parchment and innovative steam explosion treatment to obtain microfibrillated cellulose as potential composite reinforcement', *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 9412–9421, Jul. 2020.
- [24] A. Sharma *et al.*, 'Recent developments in separation and storage of lignocellulosic biomass-derived liquid and gaseous biofuels: A comprehensive review', *Biomass Bioenergy*, vol. 204, p. 108417, Jan. 2026.
- [25] S. Ale, P. Dhungana, J. Howieson, and R. R. Bhattarai, 'Effective valorisation of cereal lignocellulosic waste: a review of pretreatment techniques to enhance microstructural modification', *Sustainable Food Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 241–260, 2026.
- [26] M. Mohammed *et al.*, 'Artificial intelligence approaches in predicting the mechanical properties of natural fiber-reinforced concrete: A comprehensive review', *Eng. Appl. Artif. Intell.*, vol. 153, p. 110933, Aug. 2025.
- [27] C. Amara *et al.*, 'Regenerated lignocellulosic material from pea, bean, and artichoke waste as feedstock for bioplastic production', *J. Adv. Res.*, Jan. 2026.
- [28] 'Coffee Year 2019/20 Ends in Surplus'.
- [29] G. Oliveira, C. P. Passos, P. Ferreira, M. A. Coimbra, and I. Gonçalves, 'Coffee By-Products and Their Suitability for Developing Active Food Packaging Materials', *Foods*, vol. 10, no. 3, p. 683, Mar. 2021.
- [30] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, 'Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin', *Food Bioproc. Tech.*, vol. 7, no. 12, pp. 3493–3503, Dec. 2014.
- [31] S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, and J. A. Teixeira, 'Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues', *Food Bioproc. Tech.*, vol. 4, no. 5, pp. 661–672, Jul. 2011.
- [32] A. Santanatoglia *et al.*, 'Valorization of spent coffee ground and coffee silverskin as a source of nutrients and bioactive compounds', *Future Postharvest and Food*, vol. 1, no. 1, pp. 61–81, Mar. 2024.

- [33] T. Manu, A. R. Nazmi, B. Shahri, N. Emerson, and T. Huber, 'Biocomposites: A review of materials and perception', *Mater. Today Commun.*, vol. 31, p. 103308, Jun. 2022.
- [34] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, 'Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, Nov. 2012.
- [35] H. Kargarzadeh *et al.*, 'Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review', *Polymer (Guildf.)*, vol. 132, pp. 368–393, Dec. 2017.
- [36] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón, J. López, and J. M. Kenny, 'PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 107, pp. 139–149, Sep. 2014.
- [37] W. Yu, T. Yuan, Y. Yao, Y. Deng, and X. Wang, 'PLA/Coffee Grounds Composite for 3D Printing and Its Properties', *Forests*, vol. 14, no. 2, Feb. 2023.
- [38] J. Lunt, 'Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 145–152, Jan. 1998.
- [39] S. Collazo-Bigliardi, R. Ortega-Toro, and A. Chiralt, 'Using lignocellulosic fractions of coffee husk to improve properties of compatibilised starch-PLA blend films', *Food Packag. Shelf Life*, vol. 22, p. 100423, Dec. 2019.
- [40] A. Alghooneh, A. Mohammad Amini, F. Behrouzian, and S. M. A. Razavi, 'Characterisation of cellulose from coffee silverskin', *Int. J. Food Prop.*, vol. 20, no. 11, pp. 2830–2843, Nov. 2017.
- [41] D. M. T. Phan, T. Q. Pham, and C. T. Nguyen, 'Natural Fibers from Vietnam Coffee Grounds as a Potential Reinforcement for Biocomposite Materials', *Journal of Technical Education Science*, vol. 19, no. Special Issue 05, pp. 101–108, Dec. 2024.
- [42] L. Đ. Giang, C. X. Cường, and T. T. P. Hòa, 'Chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu polyme compozit trên nền nhựa epoxy gia cường bằng vi sợi xenlulozo axetat', *Tạp chí Khoa học*, vol. 14, no. 6, p. 43, Sep. 2019.
- [43] A. K. Trivedi, M. K. Gupta, and H. Singh, 'PLA based biocomposites for sustainable products: A review', Oct. 01, 2023.

- [44] Y. Xu, Z. Wu, A. Li, N. Chen, J. Rao, and Q. Zeng, 'Nanocellulose Composite Films in Food Packaging Materials: A Review', *Polymers (Basel)*., vol. 16, no. 3, p. 423, Feb. 2024.
- [45] K. M. Choi, M. C. Choi, D. H. Han, T. S. Park, and C. S. Ha, 'Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending', in *European Polymer Journal*, Aug. 2013, pp. 2356–2364.
- [46] P. Dhar, D. Tarafder, A. Kumar, and V. Katiyar, 'Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process', *Polymer (Guildf)*., vol. 87, pp. 268–282, Mar. 2016.