

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Đức Duy

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME COMPOSITE
TRÊN CƠ SỞ POLYPROPYLENE TÁI CHẾ ĐƯỢC GIA CƯỜNG
THAN SINH HỌC**

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



Nguyễn Đức Duy

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU POLYME COMPOSITE
TRÊN CƠ SỞ POLYPROPYLENE TÁI CHẾ ĐƯỢC GIA CƯỜNG
THAN SINH HỌC

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng *NTT*

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan rằng đề tài trong luận văn này là kết quả nghiên cứu do chính tôi thực hiện trên cơ sở tổng hợp tài liệu và số liệu do tôi tự thu thập, phân tích. Các kết quả nghiên cứu được trình bày đảm bảo tính trung thực, khách quan và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào trước đây. Mọi số liệu và kết quả nêu trong luận văn là hoàn toàn chính xác; nếu có sai sót, tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Tác giả luận văn



Nguyễn Đức Duy

LỜI CẢM ƠN

Em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành nhất tới PGS.TS. Nguyễn Thanh Tùng về sự hướng dẫn tận tình, những định hướng khoa học sâu sắc và những điều kiện thuận lợi nhất mà Thầy đã dành cho em trong quá trình thực hiện luận văn này.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn tới Ban Lãnh đạo và quý thầy cô tại Học viện Khoa học và Công nghệ đã hỗ trợ và đồng hành cùng em trong suốt khóa học. Xin cảm ơn các cô chú và anh chị đồng nghiệp tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã luôn giúp đỡ, tạo môi trường làm việc chuyên nghiệp để em hoàn thành tốt các thực nghiệm nghiên cứu.

Cuối cùng, em xin cảm ơn gia đình, bạn bè đã luôn sát cánh, động viên để em có được kết quả như ngày hôm nay.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày 06 tháng 06 năm 2026

Học viên



Nguyễn Đức Duy

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	i
DANH MỤC CÁC BẢNG	ii
DANH MỤC CÁC HÌNH	iii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Giới thiệu về vật liệu polyme composite.....	3
1.1.1. Tổng quan về vật liệu polyme composite	3
1.1.2. Cấu tạo của vật liệu polyme composite.....	4
1.1.3. Tính chất và ứng dụng của vật liệu polyme composite	7
1.2. Giới thiệu về than sinh học	8
1.2.1. Khái niệm than sinh học.....	8
1.2.2. Các phương pháp chế tạo than sinh học.....	9
1.2.3. Nguyên liệu, tính chất và ứng dụng của than sinh học	12
1.3. Vật liệu polyme composite nhựa nhiệt dẻo gia cường than sinh học ...	16
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	21
2.1. Nguyên liệu, hóa chất, dụng cụ và thiết bị nghiên cứu.....	21
2.1.1. Nguyên liệu, hóa chất.....	21
2.1.2. Dụng cụ, thiết bị	21
2.2. Phương pháp tiến hành.....	21
2.2.1. Chế tạo than sinh học từ xơ mướp	21
2.2.2. Chế tạo vật liệu polyme composite PP tái chế/than sinh học từ xơ mướp.....	22
2.3. Các phương pháp phân tích, đánh giá	22
2.3.1. Hiệu suất tạo than sinh học.....	22
2.3.2. Các phương pháp đặc trưng lý hóa, cấu trúc	22
2.3.3. Tính chất cơ lý.....	23
2.3.4. Độ hấp thụ nước.....	24
2.3.5. Phương pháp thống kê số liệu.....	24
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	25
3.1. Chế tạo than sinh học từ xơ mướp	25
3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ	25
3.1.2. Thành phần nguyên tố	25
3.1.3. Diện tích bề mặt (BET).....	27

3.1.4. Phổ hồng ngoại FTIR.....	28
3.2. Chế tạo vật liệu polyme composite nhựa PP tái chế/than sinh học	29
3.2.1. Mô-men xoắn của quá trình trộn	29
3.2.2. Hình thái học bề mặt	31
3.2.3. Đặc trưng lý hóa, cấu trúc	33
3.2.4. Tính chất cơ lý.....	38
3.2.5. Độ hấp thụ nước.....	46
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	48
I. Kết luận.....	48
II. Kiến nghị.....	48
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ	50
TÀI LIỆU THAM KHẢO	51

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
ABS	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene	Nhựa Acrylonitrile-Butadiene-Styrene
ASTM	American Society for Testing and Materials	Hiệp hội Thử nghiệm và Vật liệu Hoa Kỳ
BC	Biochar	Than sinh học
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Phương pháp đo diện tích bề mặt BET
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Phân tích nhiệt quét vi sai,
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường,
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier,
HTC	Hydrothermal Carbonization	Cacbon hóa thủy nhiệt,
IBI	International Biochar Initiative	Tổ chức Than sinh học Quốc tế,
LB	Luffa Biochar	Than sinh học xơ mướp,
MAPP	Maleic Anhydride Grafted Polypropylene	Polypropylene ghép Maleic Anhydride
MSW	Municipal Solid Waste	Chất thải rắn đô thị,
PP	Polypropylene	Nhựa Polypropylene,
rPP	Recycled Polypropylene	Nhựa Polypropylene tái chế,
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng trường,
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiều xạ tia X,
T_m	Melting temperature	Nhiệt độ nóng chảy
T_c	Crystallization temperature	Nhiệt độ kết tinh
ΔH_c	Enthalpy of crystallization	Nhiệt dung kết tinh
χ_c	Degree of crystallinity	Độ kết tinh
E_s	Specific energy	Năng lượng cơ học riêng

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Thành phần của cellulose, hemicellulose và lignin trong các nguyên liệu sinh khối phổ biến [15]	13
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất chế tạo than sinh học từ xơ mướp.....	25
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hàm lượng nguyên tố cacbon của than sinh học từ than xơ mướp.....	26
Bảng 3.3. Diện tích bề mặt (BET) của than sinh học.....	27
Bảng 3.4. Năng lượng riêng từ giảm mô-men xoắn của PP và các vật liệu polyme composite	30
Bảng 3.5. Kết quả phân tích nhiệt của mẫu PP và các mẫu composite LB10, LB30, LB50, LB70.....	36
Bảng 3.6. Khối lượng cặn dư tại 800°C của PP và các mẫu composite rPP/LB	37

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc của than sinh học [23, 24]	15
Hình 3.1. Phổ tán xạ tia X của mẫu than sinh học nhiệt phân ở nhiệt độ 500°C	27
Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của than sinh học từ xơ mướp	28
Hình 3.3. Tính chất lưu biến của (a) PP và các vật liệu polyme composite (b) LB10, (c) LB30, (d) LB50, và (e) LB70.	29
Hình 3.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của (a) than sinh học xơ mướp (LB), (b) than sinh học xơ mướp sau khi nghiền (LB milled), và các vật liệu composite	32
Hình 3.5. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của PP, than sinh học và vật liệu composite.....	33
Hình 3.6. Phổ hồng ngoại của PP, LB và vật liệu composite	34
Hình 3.7. Đường phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) của PP, than xơ mướp và vật liệu composite	35
Hình 3.8. Đường phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của PP, than xơ mướp và vật liệu composite.....	37
Hình 3.9. Độ bền kéo của PP và vật liệu composite	38
Hình 3.10. Độ bền va đập (kJ/m ²) của PP và vật liệu composite	39
Hình 3.11. Độ bền uốn của PP và vật liệu polyme composite.....	40
Hình 3.12. Môđun uốn của PP và vật liệu polyme composite.....	41
Hình 3.13. Độ cứng Shore D của PP và vật liệu polyme composite	42
Hình 3.14. Độ bền kéo của các mẫu polyme composite PP với kích thước hạt than sinh học khác nhau	45
Hình 3.15. Độ hấp thụ nước của PP và polyme composite	46

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, biến đổi khí hậu và ô nhiễm môi trường đang là các vấn đề ảnh hưởng rộng khắp trên thế giới. Một trong các hướng đi quan trọng, được nhiều quốc gia quan tâm là phát triển các loại vật liệu theo hướng thân thiện với môi trường, có khả năng thay thế một phần nguyên liệu nguyên sinh bằng các nguồn nguyên liệu tái chế hoặc phụ phẩm nông nghiệp, từ đó thúc đẩy mô hình kinh tế tuần hoàn và hạn chế sự khai thác quá mức đối với tài nguyên thiên nhiên.

Polypropylene (PP) là nhựa nhiệt dẻo được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống nhờ sở hữu các đặc tính ưu việt như khối lượng nhẹ, độ bền cơ học cao, cách điện, cách nhiệt và kháng hóa chất, với quy mô thị trường toàn cầu ước tính đạt 91,98 triệu tấn vào năm 2024 và dự kiến sẽ tăng lên 121,81 triệu tấn vào 2029. Việc tái sử dụng PP không chỉ giúp giảm thiểu rác thải nhựa, tiết kiệm nguồn nguyên liệu hóa thạch mà còn góp phần đáng kể vào mục tiêu giảm phát thải CO₂ trong toàn bộ chuỗi sản xuất và tiêu dùng. Trong bối cảnh đó, vật liệu polyme composite gia cường bằng các hạt độn có nguồn gốc tự nhiên đang trở thành hướng nghiên cứu tiềm năng. Mặt khác, nhựa tái chế thường bị suy giảm một phần tính chất cơ lý sau nhiều vòng đời sử dụng; việc bổ sung các tác nhân gia cường giúp cải thiện tính chất vật lý của vật liệu, từ đó tạo ra sản phẩm có chi phí thấp nhưng hiệu năng cao.

Than sinh học đã và đang thu hút sự quan tâm ngày càng lớn trong cộng đồng khoa học và công nghiệp nhờ tiềm năng vượt trội trong lưu trữ carbon, cải tạo đất, xử lý môi trường và phát triển vật liệu xanh. Trong bối cảnh nhu cầu giảm phát thải khí nhà kính trở thành ưu tiên hàng đầu của nhiều quốc gia, việc ứng dụng than sinh học vào các lĩnh vực mới, đặc biệt là trong chế tạo vật liệu polyme composite, đang mở ra một hướng đi đầy triển vọng. Việc khai thác các nguồn phụ phẩm nông nghiệp để sản xuất than sinh học không chỉ góp phần xử lý chất thải hiệu quả mà còn tạo ra giá trị gia tăng cho các nguồn tài nguyên vốn ít được tận dụng. Khi được ứng dụng làm chất gia cường trong nền polyme tái chế, than sinh học với độ cứng cao và cấu trúc xốp đặc trưng mang lại nhiều hiệu quả về mặt cơ lý, vừa phù hợp với định hướng phát triển vật liệu xanh và bền vững.

Vì vậy, tôi lựa chọn đề tài luận văn "*Nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme composite trên cơ sở polypropylene tái chế được gia cường than sinh học*".

Mục tiêu của đề tài

Chế tạo thành công vật liệu polyme composite trên cơ sở nhựa PP tái chế được gia cường bằng than sinh học xơ mướp, hướng tới việc nâng cấp giá trị sử dụng cho nhựa tái chế.

Làm rõ ảnh hưởng của hàm lượng và kích thước hạt than sinh học đến đặc trưng lý - hóa của vật liệu composite, từ đó xác định được khả năng ứng dụng thực tế của composite trong các điều kiện môi trường khác nhau.

Nội dung nghiên cứu

Nội dung 1: Nghiên cứu, chế tạo than sinh học bằng phương pháp nhiệt phân chậm và xử lý than sau nhiệt phân (nghiền mịn, phân loại kích thước hạt).

Nội dung 2: Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ than sinh học/nhựa nền đến tính chất cơ lý, đặc trưng cấu trúc của vật liệu composite bằng các phương pháp: FTIR, XRD, SEM, TGA, DSC, thử nghiệm độ bền kéo, uốn, va đập và độ cứng.

Nội dung 3: Nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước than sinh học đến tính cơ lý, đặc trưng cấu trúc của vật liệu composite.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về vật liệu polyme composite

1.1.1. Giới thiệu về vật liệu polyme composite

Vật liệu composite là loại vật liệu được hình thành từ sự kết hợp của hai hoặc nhiều thành phần có sự khác biệt về tính chất vật lý và hóa học, trong đó vật liệu thu được mang những đặc trưng tổng hợp từ các cấu tử ban đầu [1]. Thông thường, các thành phần được trộn theo phương pháp cơ học; đôi khi phản ứng hóa học cũng hỗ trợ quá trình này, nhưng các pha cấu tử vẫn có thể được nhận biết ở cấp độ vĩ mô. Khi một hoặc nhiều thành phần của composite có nguồn gốc sinh học, vật liệu thu được được gọi là bio-composite.

Composite bao gồm hai thành phần chính là pha nền và pha gia cường. Tuy nhiên, việc sử dụng một nền kết hợp với nhiều chất gia cường đang trở nên phổ biến hơn nhằm tạo ra các vật liệu composite có tính năng vượt trội. Chất gia cường (dạng sợi hoặc hạt) được bổ sung để cải thiện các tính chất mong muốn của vật liệu, trong khi nền (polyme, gốm hoặc kim loại) giữ vai trò liên kết và cố định toàn bộ cấu trúc [2].

Composite nền polyme là nhóm composite phổ biến và được ứng dụng rộng rãi. Về cơ bản, composite nền polyme bao gồm một nhựa polyme làm nền và một hoặc nhiều pha gia cường được thêm vào nhằm đáp ứng các yêu cầu cụ thể. Chẳng hạn, composite dùng trong ngành ô tô và hàng không đòi hỏi độ bền cơ học cao và khối lượng nhẹ. Trước đây, sợi thủy tinh và sợi carbon thường được dùng làm pha gia cường và đáp ứng tốt các yêu cầu kỹ thuật. Tuy nhiên, trước những lo ngại ngày càng tăng về môi trường, khả năng phân hủy sinh học rất thấp của composite gia cường bằng sợi tổng hợp trở thành một hạn chế lớn. Vì vậy, nhiều nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc đề xuất các giải pháp nhằm nâng cao khả năng hoặc rút ngắn thời gian phân hủy sinh học của vật liệu composite nền polyme.

Trong bối cảnh đó, các thành phần từ thiên nhiên có gốc hữu cơ được xem là nguồn gia cường đầy tiềm năng cho các polyme nhiệt dẻo, nhiệt rắn và cao su. Những ưu điểm nổi bật của các chất gia cường tự nhiên (sợi, mảnh hoặc hạt) bao gồm chi phí thấp, khả năng tái tạo, khối lượng nhẹ, tính an toàn và đặc biệt là khả năng gia tăng tốc độ của quá trình phân hủy sinh học của composite nền polyme.

1.1.2. Cấu tạo của vật liệu polyme composite

1.1.2.1. Vật liệu nền (matrix)

Vật liệu nền là một trong những thành phần cơ bản của composite polyme, tồn tại dưới dạng pha liên tục và đóng vai trò chất liên kết các pha gia cường. Chúng có nhiệm vụ truyền và phân bố ứng suất từ nền sang cốt khi chịu tải, đồng thời đảm bảo tính toàn vẹn và tính liên khối của vật liệu composite. Khi xảy ra phá hủy cục bộ ở pha gia cường, vật liệu nền còn giúp phân phối lại ứng suất, góp phần duy trì khả năng chịu lực tổng thể của kết cấu. Bên cạnh đó, nền polyme cũng ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất như khả năng chịu nhiệt và kháng môi trường của vật liệu.

Về chức năng, nhựa nền không chỉ đóng vai trò truyền tải ứng suất đến pha gia cường mà còn bảo vệ các sợi/cốt khỏi tác động cơ học và môi trường bên ngoài. Đồng thời, nó góp phần hạn chế sự phát triển của vết nứt nhờ độ dẻo và độ dai nhất định, cũng như cung cấp thêm các đặc tính chức năng như cách điện, độ dẻo, màu sắc và các tính chất vật lý khác.

Bản chất của vật liệu nền có ảnh hưởng trực tiếp đến công nghệ gia công, quá trình chế tạo cũng như độ bền của sản phẩm composite. Do đó, vật liệu nền polyme cần đảm bảo khả năng thấm ướt tốt lên bề mặt pha gia cường nhằm tăng cường liên kết tiếp xúc, có khả năng hóa rắn hoặc tăng độ nhớt phù hợp trong quá trình gia công, đồng thời có khả năng biến dạng thích hợp trong quá trình đóng rắn để hạn chế ứng suất dư do co ngót thể tích. Ngoài ra, vật liệu nền cần chứa các nhóm chức có hoạt tính hoặc độ phân cực phù hợp và đáp ứng được các điều kiện công nghệ chế tạo thông thường.

Việc lựa chọn nền cho composite polyme thường dựa trên sự cân bằng giữa các yếu tố như độ bền cơ học, khả năng gia công và các yêu cầu kỹ thuật khác. Nhựa nền có thể là một hoặc hỗn hợp nhiều cấu tử được phối trộn đồng nhất tạo thành pha liên tục, trong đó polyme đóng vai trò thành phần chính. Vật liệu nền sử dụng trong composite có thể thuộc nhóm nhựa nhiệt dẻo hoặc nhựa nhiệt rắn.

* Composite nền nhựa nhiệt dẻo:

Composite nền nhựa nhiệt dẻo có độ tin cậy cao do ứng suất dư thấp sau khi tạo hình. Ưu điểm chính là không cần đóng rắn hóa học, dễ gia công, có thể sửa lỗi, tái gia công và tái chế, nhờ đó giúp giảm chi phí sản xuất. Trong khi đó những đặc trưng cơ lý của chúng cũng không thua kém vật liệu polyme

composite nền nhiệt rắn, còn những đặc trưng khác như độ bền hóa học và độ bền kín lại hơn.

- Tuy nhiên, nhựa nhiệt dẻo là không chịu được nhiệt độ cao (trừ những trường hợp nền được chọn từ những vật liệu chịu nhiệt đặc biệt) và độ nhớt của các dung dịch nóng chảy cao nên khó xử lý công nghệ. Điều này lý giải việc sử dụng nền nhựa nhiệt dẻo gặp nhiều hạn chế. Tuy nhiên, nền polyme nhiệt dẻo hiện đang nhận được nhiều sự quan tâm từ các nhà khoa học nhờ phạm vi ứng dụng rộng rãi và khả năng tái chế, tái sinh hiệu quả của chúng

Nhựa nhiệt dẻo gồm: nhựa nhiệt dẻo kết tinh và nhựa nhiệt dẻo vô định hình. Một số nhựa nhiệt dẻo thường sử dụng là: polyetylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinyl clorua (PVC), polyetylen terephtalat (PET),...

* Composite nền nhựa nhiệt rắn

Nhựa nhiệt rắn là polyme khi gia nhiệt hoặc xử lý hóa học sẽ đóng rắn thành vật liệu cứng. Sau khi đóng rắn, chúng có cấu trúc mạng không gian không thuận nghịch, không nóng chảy, không hòa tan và không thể tái sinh. Nhựa nhiệt rắn thường có tính chất cơ lý cao hơn nhựa nhiệt dẻo, nhưng khó tái chế và xử lý sau sử dụng. Hiện nay, composite polyme chủ yếu dùng nền nhựa nhiệt rắn như epoxy (EP), melamine-formaldehyde (MF), phenol-formaldehyde (PF) và polyeste không no.

1.1.2.2. Thành phần cốt (chất gia cường) (reinforcement)

Chất gia cường (cốt) trong vật liệu composite bao gồm các dạng như sợi, hạt hoặc cấu trúc phân tán, đóng vai trò là pha không liên tục nhằm cải thiện và đảm bảo các tính chất cơ học cần thiết cho vật liệu. Nhờ có khối lượng riêng thấp nhưng độ bền riêng cao, pha gia cường giúp nâng cao hiệu suất cơ học tổng thể của composite. Các tính chất cơ học của vật liệu composite phụ thuộc đáng kể vào loại, hàm lượng và sự phân bố của pha gia cường; đối với vật liệu dạng sợi, tính chất cơ lý còn chịu ảnh hưởng mạnh bởi hướng sắp xếp của sợi.

Pha gia cường có chức năng tiếp nhận và chịu phần lớn ứng suất tập trung do nền polyme truyền sang, từ đó góp phần làm tăng độ bền và môđun đàn hồi của vật liệu composite. Bên cạnh đó, cốt còn giúp cải thiện độ cứng, độ bền, độ ổn định nhiệt và một số tính chất cấu trúc khác của vật liệu. Tùy thuộc vào bản chất vật liệu gia cường, composite có thể có khả năng cách điện hoặc dẫn điện.

Việc lựa chọn vật liệu gia cường thường dựa trên các tiêu chí như khả năng gia cường cơ học, độ bền hóa học và môi trường, khả năng phân tán tốt

trong nền nhựa, khả năng truyền và tản nhiệt hiệu quả, tính thuận lợi trong gia công cũng như giá thành và khối lượng riêng thấp. Tùy theo yêu cầu ứng dụng cụ thể, người ta sẽ lựa chọn loại và hàm lượng cốt phù hợp nhằm tối ưu hóa tính chất của vật liệu composite. Có 2 dạng cốt gia cường:

*** Cốt dạng sợi:**

Sợi gia cường có thể được sử dụng dưới dạng liên tục (sợi dài, vải) hoặc gián đoạn (sợi ngắn, vụn). So với sợi dài, sợi ngắn có hiệu quả gia cường và khả năng kiểm soát định hướng thấp hơn. Do sự sắp xếp kém chặt chẽ hơn, hàm lượng sợi trong composite sợi ngắn thường thấp hơn so với composite sợi dài. Tuy nhiên, composite sợi ngắn lại có mức độ bất đẳng hướng nhỏ hơn so với composite sợi dài.

Sự phân bố và định hướng của sợi có ảnh hưởng rõ rệt đến tính dị hướng của vật liệu composite. Vì vậy, khi lựa chọn sợi gia cường cần xem xét các yếu tố như bản chất của vật liệu thành phần, tỷ lệ pha và hướng sắp xếp của sợi [3].

Việc bổ sung cốt sợi giúp nâng cao độ bền cơ học và hóa học của vật liệu polyme composite, như khả năng chịu va đập, cách âm, chống mài mòn, nén, uốn và kéo đứt, đồng thời kháng tốt môi trường ăn mòn như muối, kiềm, axit [3]. Nhờ các đặc tính này, vật liệu polyme composite vượt trội so với polyme thông thường và được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống.

Cốt sợi có thể là sợi tự nhiên (đay, gai, lanh, xơ dừa, tre, bông,...) hoặc sợi nhân tạo (thủy tinh, vải, polyamid,...).

*** Cốt dạng hạt:**

Cốt dạng hạt được sử dụng trong vật liệu polyme composite nhằm tạo tính đẳng hướng và tăng khả năng chịu ứng suất tập trung. Trong nhiều trường hợp, chúng vừa là chất gia cường vừa là chất độn, giúp tăng độ cứng, giảm co ngót thể tích, nâng cao độ bền cơ học, đồng thời cải thiện khả năng chống cháy, độ bền hóa học và độ bền điện. Tính chất của composite phụ thuộc vào hình dạng, kích thước, bản chất và sự phân bố của hạt trong nền polyme. Vì vậy, hạt gia cường cần có kích thước nhỏ, đồng đều, phân tán tốt và tương thích với nền nhựa để đảm bảo thẩm ướt hiệu quả. Ngoài ra, giá thành thấp và nguồn cung dễ dàng cũng là các tiêu chí quan trọng khi lựa chọn [3].

Cốt dạng hạt trong vật liệu polyme composite thường được sử dụng nhằm hướng tới việc cải thiện tính đẳng hướng của vật liệu và tăng khả năng phân tán ứng suất tập trung trong hệ. Trong nhiều trường hợp, loại cốt này đồng thời

đóng vai trò là chất gia cường và chất độn, qua đó góp phần nâng cao độ cứng, giảm co ngót thể tích, cải thiện độ bền cơ học cũng như tăng khả năng chống cháy, kháng hóa chất và cách điện của vật liệu.

Các đặc tính của composite phụ thuộc chặt chẽ vào kích thước, hình dạng, bản chất của hạt cũng như mức độ phân bố của chúng trong nền polyme. Do đó, hạt gia cường cần có kích thước nhỏ, tương đối đồng đều, khả năng phân tán tốt và tương hợp tốt với nền nhựa để đảm bảo hiệu quả thấm ướt và liên kết bề mặt. Bên cạnh các yếu tố kỹ thuật, chi phí thấp và nguồn nguyên liệu dễ tiếp cận cũng là những tiêu chí quan trọng khi lựa chọn vật liệu dạng hạt [3].

Ngoài các thành phần chính, vật liệu polyme composite còn được bổ sung chất độn và phụ gia để điều chỉnh tính chất. Phụ gia giúp cải thiện độ nhớt, chống cháy, giảm co ngót và một số đặc tính khác trong quá trình gia công và sử dụng. Chất độn chủ yếu nhằm giảm chi phí, đồng thời có thể ảnh hưởng đến tính chất kỹ thuật của vật liệu.

Các phụ gia thường dùng gồm chất xúc tiến, chất chống cháy, chất ổn định tia UV,... Một số chất độn phổ biến là bột CaCO_3 , mica, barit và các khoáng chất tương tự.

1.1.3. Tính chất và ứng dụng của vật liệu polyme composite

Vật liệu polyme composite có độ bền và độ cứng cao, giúp các chi tiết chuyển động như bánh xe hay trục quay vận hành ở tốc độ lớn hơn so với hợp kim truyền thống, đồng thời tích lũy năng lượng riêng cao hơn. Khác với nhiều vật liệu thông thường, composite không bị phá hủy đột ngột khi đạt tải trọng tới hạn mà biến dạng dần, vẫn duy trì khả năng làm việc ở mức tải thấp hơn.

Khi sử dụng sợi gia cường có môđun đàn hồi cao, mômen quán tính của trục quay giảm, từ đó giảm số lượng gối đỡ hoặc cho phép vận hành ở tốc độ cao hơn. Composite gia cường sợi thủy tinh và sợi aramid có khả năng chịu va đập tốt, trong đó sợi aramid có thể kết hợp với sợi carbon hoặc thủy tinh để tối ưu khả năng hấp thụ năng lượng và chi phí.

Nhờ độ bền cao, composite giúp giảm tổn thất năng lượng trong nhiều ứng dụng, điển hình như vợt tennis sợi carbon giúp tăng vận tốc bóng. Khả năng chống ăn mòn của vật liệu phụ thuộc vào loại nhựa nên được lựa chọn.

Độ giãn nở nhiệt của composite có thể điều chỉnh để phù hợp với yêu cầu công nghệ, giúp hạn chế ứng suất nhiệt. Vật liệu cũng có khả năng chịu thời

tiết tốt trong môi trường biển, kéo dài tuổi thọ và giảm chi phí bảo trì so với gỗ và kim loại, tuy nhiên cần xử lý để chống tia tử ngoại.

Vật liệu polyme composite có nhiều ưu điểm như khối lượng nhẹ, độ bền cơ học cao, khả năng chịu uốn kéo tốt, chống lão hóa, kháng tia UV, cách điện và cách nhiệt hiệu quả. Ngoài ra, vật liệu còn có khả năng kháng hóa chất và chống ăn mòn tốt, giảm chi phí bảo dưỡng, dễ gia công, tạo hình và có tuổi thọ cao hơn kim loại và gỗ.

Bên cạnh đó, composite cũng tồn tại một số hạn chế như khó tái chế, giá nguyên liệu cao, quy trình gia công tốn thời gian và việc phân tích tính chất vật liệu khá phức tạp. Chất lượng sản phẩm còn phụ thuộc nhiều vào tay nghề người sản xuất.

Hiện nay, vật liệu polyme composite được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực để thay thế vật liệu truyền thống. Trong giao thông vận tải, chúng được dùng để chế tạo tàu thuyền, thùng chứa nhiên liệu, nội thất toa tàu, linh kiện máy bay và các thiết bị an toàn giao thông. Trong ngành ô tô, composite giúp giảm khối lượng xe, cải thiện hiệu suất và giảm tiếng ồn.

Nhờ trọng lượng nhẹ và khả năng hấp thụ dao động tốt, composite còn được sử dụng trong xây dựng các công trình ở khu vực có nguy cơ động đất. Trong thể thao, vật liệu này được dùng để sản xuất vợt tennis, bóng bàn và kết cấu sân vận động. Ngoài ra, composite còn được ứng dụng trong chế tạo thiết bị X-quang, kính viễn vọng và robot.

1.2. Giới thiệu về than sinh học

1.2.1. Khái niệm than sinh học

Than sinh học (còn gọi là biochar, biocharcoal) là loại vật liệu carbon rắn có cấu trúc xốp và độ bền cao, được sản xuất bằng quá trình nhiệt phân sinh khối từ các nguồn thực vật hoặc động vật trong điều kiện thiếu oxy [4]. Biochar còn được định nghĩa là "vật liệu rắn thu được từ quá trình chuyển hóa nhiệt hóa sinh khối trong môi trường oxy giới hạn". Quá trình sản xuất này tạo ra một vật liệu có cấu trúc thom hóa cao với mạng lưới carbon ổn định, mang lại khả năng kháng phân hủy sinh học đặc biệt, giúp lưu trữ carbon trong thời gian dài (hàng trăm đến hàng ngàn năm).

Than sinh học có giá trị đa dạng trong nhiều lĩnh vực. Trong nông nghiệp, nó được sử dụng như một chất cải tạo đất hiệu quả, giúp tăng độ phì nhiêu thông qua cải thiện cấu trúc đất (tăng độ xốp), điều chỉnh pH, tăng khả năng

giữ nước và dinh dưỡng [5, 6]. Đặc biệt, than sinh học hấp phụ mạnh, được ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ, vô cơ, kim loại nặng, cũng như các loại thuốc nhuộm công nghiệp từ ngành dệt may [7]. Ngoài ra, việc sử dụng than sinh học còn góp phần quan trọng trong giảm thiểu biến đổi khí hậu thông qua cơ chế lưu trữ carbon và giảm phát thải khí nhà kính [8, 9]

1.2.2. Các phương pháp chế tạo than sinh học

Các phương pháp sản xuất than sinh học đều có ưu điểm và hạn chế, đồng thời việc lựa chọn phương pháp phụ thuộc vào loại sinh khối có sẵn, ứng dụng dự kiến và các mục tiêu môi trường hoặc công nghiệp cụ thể. Nhiệt phân là phương pháp được sử dụng phổ biến, mang lại sự linh hoạt và khả năng mở rộng, trong khi carbon hóa là một phương pháp thay thế đơn giản hơn và tiết kiệm năng lượng hơn. Carbon hóa thủy nhiệt là một công nghệ mới nổi, đặc biệt hữu ích để xử lý sinh khối ướt, và khí hóa cung cấp sự kết hợp giữa sản xuất than sinh học biochar và năng lượng. Tất cả các phương pháp này đều góp phần vào sự quan tâm ngày càng tăng đối với biochar như một vật liệu bền vững để lưu giữ carbon, cải tạo đất và xử lý môi trường.

1.2.2.1. Nhiệt phân

Nhiệt phân là một trong những phương pháp nhiệt quan trọng được áp dụng phổ biến để chuyển hóa chất thải hữu cơ thành các vật liệu giàu carbon, có thể sử dụng trong việc xử lý ô nhiễm nước thải [4]. Trong quá trình này, các thành phần chính của nguyên liệu đầu vào như lignin, cellulose, hemicellulose và chất béo sẽ trải qua quá trình phân hủy nhiệt trong môi trường thiếu oxy. Điều này giúp làm tăng hàm lượng carbon trong vật liệu bằng cách loại bỏ các nguyên tố không phải carbon như oxy và hydro [10]. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình nhiệt phân bao gồm nhiệt độ carbon hóa, tốc độ gia nhiệt, lưu lượng khí nitơ và thời gian carbon hóa. Những yếu tố này quyết định đáng kể đến tính chất và sự phân bố của các sản phẩm thu được, bao gồm biochar (phần rắn), bio-oil (một lượng nhỏ chất lỏng có thể ngưng tụ) và khí không ngưng tụ (khí tổng hợp, chẳng hạn như CO, CO₂, CH₄ và H₂) [11]. Quá trình loại bỏ các nguyên tố như carbon, hydro và oxy dưới dạng khí và chất dễ bay hơi làm tăng tính thơm và hàm lượng carbon trong vật liệu, từ đó cải thiện độ ổn định của biochar [12]. Xu hướng này càng trở nên rõ rệt khi nhiệt độ nhiệt phân tăng lên. Đặc biệt, ở nhiệt độ cao hơn 500°C, biochar có xu hướng trở nên

ky nước hơn, đồng thời diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng cũng tăng lên đáng kể. Những đặc tính này giúp biochar có khả năng hấp phụ và loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ một cách hiệu quả hơn.

Tuy nhiên, khi nhiệt độ nhiệt phân thấp hơn ($<500^{\circ}\text{C}$), biochar được tạo ra thường có kích thước lỗ rỗng nhỏ hơn, diện tích bề mặt thấp hơn và chứa nhiều nhóm chức oxy hơn. Những đặc điểm này làm cho biochar phù hợp hơn để loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ. Mặt khác, khi nhiệt độ nhiệt phân tăng, độ pH của biochar cũng tăng lên do hàm lượng tro được làm giàu [13, 14]. Tốc độ gia nhiệt là một yếu tố quan trọng khác cần được kiểm soát trong quá trình carbon hóa. Tốc độ gia nhiệt cao thúc đẩy việc giải phóng khí và làm giảm sản phẩm rắn [15]. Nhiệt phân có thể được chia thành hai loại chính: nhiệt phân chậm và nhiệt phân nhanh, dựa trên các yếu tố như nhiệt độ, tốc độ gia nhiệt, áp suất và thời gian lưu.

Trong quá trình nhiệt phân chậm, nhiệt độ vừa phải và thời gian lưu dài hơn được áp dụng trong môi trường yếm khí, dẫn đến sản lượng than cao (khoảng 30%). Quá trình này xảy ra thông qua các phản ứng nứt dần dần, làm giảm lượng sản phẩm lỏng ngưng tụ. Ngược lại, nhiệt phân nhanh tạo ra biochar với hiệu suất thấp hơn (khoảng 12%) nhưng lại thúc đẩy sự hình thành dầu sinh học, với sản lượng có thể lên đến 75% từ sinh khối [16].

1.2.2.2. Nung

Nung là phương pháp nhiệt phân xảy ra ở nhiệt độ vừa phải, yêu cầu gia nhiệt vật liệu từ từ đến khoảng nhiệt độ từ 200°C đến 300°C dưới áp suất khí quyển và trong điều kiện yếm khí [17, 18]. Quá trình nung loại bỏ độ ẩm dư thừa và các chất dễ bay hơi, đồng thời phân hủy một phần các polyme sinh học như cellulose, hemicellulose và lignin bằng cách giải phóng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Khác với nhiệt phân truyền thống, quá trình nung có xu hướng tạo ra nhiều cặn rắn hơn là các sản phẩm lỏng hoặc khí.

Quá trình nung thường được sử dụng như một quy trình tiền xử lý sinh khối. Quá trình này đặc biệt hiệu quả trong việc giảm hàm lượng ẩm trong sinh khối thô, từ đó làm tăng mật độ khối của nó. Kết quả là, sinh khối trở nên dễ xử lý hơn và tiết kiệm chi phí hơn, đồng thời làm tăng giá trị nhiệt lượng của sinh khối, biến nó thành một nguồn nhiên liệu hiệu quả hơn. Ngoài việc cải thiện hàm lượng năng lượng của sinh khối, quá trình nung còn nâng cao các

tính chất quan trọng khác như khả năng chống thấm nước, khả năng nghiền và khả năng phân hủy sinh học so với sinh khối chưa qua xử lý.

Một trong những lợi ích chính của sinh khối đã qua nung là nó có thể được lưu trữ trong thời gian dài mà không bị phân hủy đáng kể. Điều này làm cho nó trở thành một vật liệu ổn định và bền vững hơn cho các ứng dụng khác nhau. Quá trình nung thường cho hiệu suất khối lượng từ 70-80% và hiệu suất năng lượng từ 80-90%. Những hiệu suất cao này cho thấy tính hiệu quả của quá trình nung trong việc tập trung năng lượng của sinh khối trong khi vẫn duy trì một tỷ lệ lớn vật liệu rắn.

1.2.2.3. Cacbon hóa thủy nhiệt (Hydrothermal Carbonization - HTC)

Cacbon hoá thủy nhiệt là một phương pháp chuyển đổi nhiệt hóa học hiệu quả, được sử dụng rộng rãi để sản xuất các vật liệu có mật độ năng lượng cao. Phương pháp này đặc biệt phù hợp với các nguyên liệu ướt mà không cần qua giai đoạn sấy tốn nhiều năng lượng, cho phép chuyển đổi sinh khối thành vật liệu carbon với hiệu suất cao ở nhiệt độ vận hành thấp [19]. Trong quá trình HTC, sinh khối được xử lý trong môi trường chất lỏng ở nhiệt độ từ 180°C đến 300°C và áp suất từ 2 MPa đến 10 MPa trong khoảng thời gian vài giờ.

Trong quá trình HTC, độ pH thường giảm do hình thành các axit hữu cơ như axit axetic, levulinic, formic và lactic. Những axit này là chất xúc tác tự nhiên, tăng tốc phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ mà không cần bổ sung thêm axit từ bên ngoài. Sự có mặt của nước trong quá trình HTC không chỉ đóng vai trò là dung môi mà còn là môi trường phản ứng, giúp tăng cường quá trình thủy phân sinh khối lignocellulose. Quá trình tiền xử lý sinh khối bằng HTC diễn ra theo các cơ chế khác nhau, tạo ra ba pha sản phẩm chính: hydrochar (pha rắn), pha nước (hỗn hợp dầu sinh học và nước), và một lượng nhỏ khí (chủ yếu là CO₂). Sự phân bố của các sản phẩm phụ và tính chất của hydrochar phụ thuộc vào các yếu tố như nhiệt độ, thời gian lưu, áp suất, và tỷ lệ nước/sinh khối [20].

1.2.2.4. Khí hóa

Khí hóa là công nghệ nhiệt chuyển hóa hóa học các vật liệu chứa carbon thành khí bằng cách cho chúng phản ứng với tác nhân khí hóa như không khí, oxy hoặc hơi nước. Quá trình này diễn ra trong điều kiện môi trường bình thường hoặc ở áp suất cao và nhiệt độ trên 750°C. Các sản phẩm chính của quá trình khí hóa là than sinh học và hỗn hợp khí trong điều kiện yếm khí. Sử dụng

không khí làm tác nhân oxy hóa thường thu được hỗn hợp gồm hydro (H_2), carbon monoxide (CO), methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2), nitơ (N_2) và acetylene (C_2H_2) [21].

Do lượng than sinh học thu được thấp và những lo ngại về môi trường như phát thải khí nhà kính, quá trình này chủ yếu được sử dụng để sản xuất năng lượng và hóa chất hơn là sản xuất than sinh học trên quy mô lớn. Việc tối ưu hóa quá trình khí hóa phụ thuộc đáng kể vào việc điều chỉnh các thông số vận hành cũng như lựa chọn nguyên liệu đầu vào phù hợp, nhằm nâng cao hiệu suất và chất lượng sản phẩm thu được.

1.2.3. Nguyên liệu, tính chất và ứng dụng của than sinh học

1.2.3.1. Nguồn nguyên liệu chế tạo than sinh học

Tính chất vật lý và hóa học độc đáo của than sinh học như khả năng hấp phụ, độ bền cấu trúc, hay hàm lượng carbon ổn định phụ thuộc mạnh mẽ vào nguyên liệu đầu vào và phương pháp sản xuất. Cụ thể, thành phần hữu cơ trong sinh khối như hemicellulose, cellulose và lignin quyết định cấu trúc vi mô, diện tích bề mặt riêng, cũng như khả năng tương tác hóa học của than sinh học. Trong đó, lignin thường tạo ra than có độ xốp thấp nhưng độ bền cao, trong khi cellulose và hemicellulose dễ phân hủy nhiệt tạo thành cấu trúc lỗ rỗng phức tạp, giúp than sinh học trở thành vật liệu lý tưởng cho các ứng dụng như xử lý môi trường hoặc cải tạo đất.

Nguồn nguyên liệu sản xuất than sinh học được chia thành hai nhóm chính dựa trên thành phần hóa học. Nhóm sinh khối lignocellulose bao gồm các phụ phẩm nông nghiệp (rơm rạ, vỏ trấu, thân ngô), gỗ thải, hoặc chất thải rắn đô thị (MSW). Đây là những nguồn nguyên liệu phổ biến nhờ tính sẵn có, giá thành thấp và hàm lượng cellulose, lignin cao - những hợp chất tạo ra carbon bền vững sau quá trình nhiệt phân. Ví dụ, vỏ dừa hay vỏ hạt điều khi được xử lý ở nhiệt độ thích hợp có thể tạo than sinh học với diện tích bề mặt lên đến 500-1500 m^2/g , phù hợp để hấp phụ kim loại nặng trong nước thải. Nhóm sinh khối không lignocellulose lại có nguồn gốc từ chất thải động vật (phân gia súc, xương, lông), bùn thải công nghiệp, tảo, hoặc rác thải hữu cơ đô thị. Nhóm này thường chứa hàm lượng protein, lipid và khoáng chất cao, dẫn đến quá trình nhiệt phân phức tạp hơn. Chẳng hạn, phân gia cầm khi nhiệt phân dễ sinh ra khí NH_3 và H_2S - những chất gây ăn mòn thiết bị và ô nhiễm không khí, đòi hỏi hệ thống xử lý khí thải chuyên dụng. Tương tự, xương động vật giàu canxi

photphat tạo ra than sinh học có tính kiềm mạnh, phù hợp để trung hòa đất chua nhưng lại kém hiệu quả trong hấp phụ chất hữu cơ.

Sự đa dạng về nguyên liệu không chỉ mở ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi của than sinh học trong nông nghiệp, năng lượng và bảo vệ môi trường mà còn đặt ra những thách thức kỹ thuật. Việc lựa chọn nguồn sinh khối phải cân nhắc giữa hiệu suất sản phẩm, chi phí xử lý và tác động môi trường. Ví dụ, chất thải động vật tuy dồi dào nhưng đòi hỏi tiền xử lý (sấy khô, loại bỏ tạp chất) để tránh phát thải khí độc, trong khi sinh khối lignocellulose cần được nghiền nhỏ và kiểm soát độ ẩm trước khi nhiệt phân. Hơn nữa, sự khác biệt về cơ chế phân hủy nhiệt giữa các loại sinh khối dẫn đến sự không đồng nhất trong tính chất than thành phẩm, đòi hỏi quy trình sản xuất phải được tối ưu hóa cho từng loại nguyên liệu cụ thể.

Bảng 1.1. Thành phần của cellulose, hemicellulose và lignin trong các nguyên liệu sinh khối phổ biến [22]

Nguyên liệu sinh khối	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
Gỗ	35-50	20-25	10-15
Rơm rạ	25-35	20-30	10-15
Tre	26-43	15-26	21-31
Lõi ngô	35-45	35-45	5-15
Xơ dừa	29	27	22
Bã mía	32-44	25-35	19-24
Bã cà phê	8-10	39-39	17-21
Cỏ	30-40	35-50	10-25
Bông phế liệu	80-95	5-20	-
Vỏ lạc	36	19	30

Sinh khối không lignocellulose bao gồm các nguồn như phân động vật, bùn thải hay chất thải động vật, thường chứa hàm lượng kim loại nặng (chì, cadimi) và dị tố (nitơ, lưu huỳnh, phốt pho) cao hơn đáng kể so với sinh khối lignocellulose. Điều này làm tăng nguy cơ gây ô nhiễm thứ cấp trong quá trình sản xuất than sinh học, chẳng hạn như phát thải khí độc (NH_3 , H_2S) hoặc tích tụ chất gây hại trong sản phẩm cuối, từ đó hạn chế khả năng ứng dụng trong

nông nghiệp và xử lý môi trường. Trái lại, sinh khối lignocellulose như gỗ thải (chiếm gần 50%) và phụ phẩm nông nghiệp (khoảng 20%) được ưa chuộng nhờ tính an toàn, dồi dào và phù hợp với công nghệ nhiệt phân thông thường.

Trong các loại phế phụ phẩm nông nghiệp, xơ mướp có những ưu thế chức năng độc đáo. Xơ mướp là nguồn lignocellulose dồi dào trên toàn cầu, có nguồn gốc từ cây mướp – một loài cây có khả năng thích ứng nông học mạnh mẽ, phát triển tốt trong điều kiện khí hậu nhiệt đới và đất nghèo dinh dưỡng, giúp tránh cạnh tranh với các loại cây lương thực quan trọng. Việc sử dụng xơ mướp góp phần chuyển đổi phế phẩm nông nghiệp thành nguồn tài nguyên sinh khối chiến lược có chi phí thấp, hỗ trợ mô hình kinh tế tuần hoàn và thay thế hiệu quả các chất độn carbon tổng hợp đắt tiền có nguồn gốc từ nhiên liệu hóa thạch. Về mặt kỹ thuật, xơ mướp sau khi nhiệt phân vẫn duy trì được cấu trúc lỗ rỗng và diện tích bề mặt lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho cơ chế khóa cơ học và chuyển truyền ứng suất hiệu quả với nền nhựa polymer.

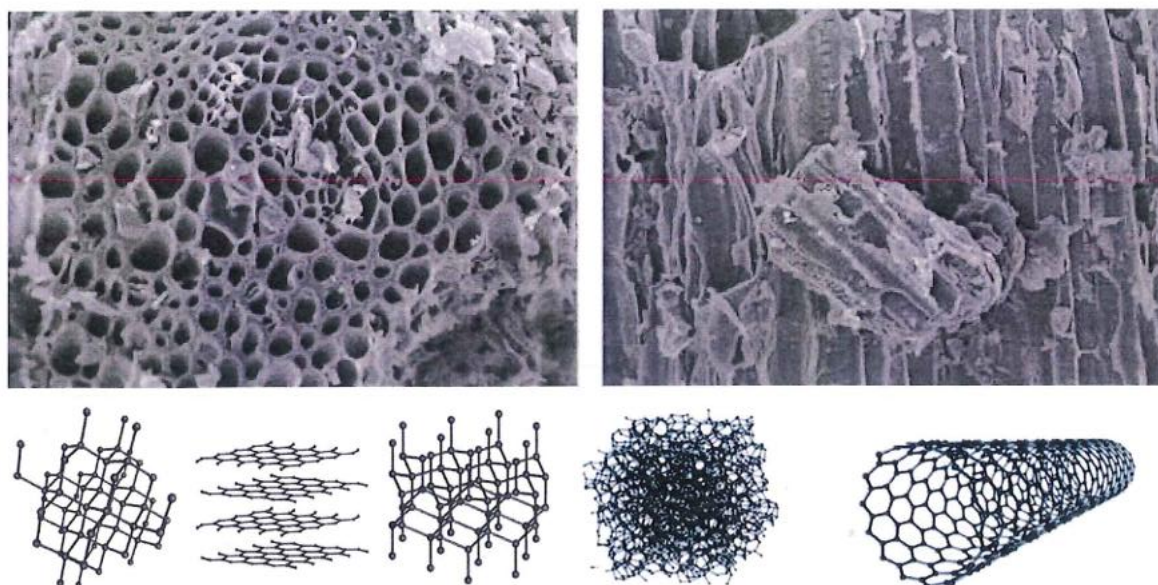
Dù sinh khối lignocellulose hiện đang chiếm ưu thế về khối lượng và tính sẵn có trong các nguồn phụ phẩm nông nghiệp, việc tận dụng hiệu quả chúng vẫn còn gặp nhiều thách thức do thiếu hệ thống thu gom tập trung và công nghệ chuyển đổi tối ưu.

1.2.3.2. Tính chất của than sinh học

Than sinh học sở hữu nhiều tính chất đặc trưng, khiến nó trở thành một vật liệu có giá trị cao. Với cấu trúc xốp và diện tích bề mặt lớn, than sinh học có khả năng hấp thụ nước và chất dinh dưỡng một cách hiệu quả, đồng thời tạo môi trường thuận lợi cho vi sinh vật có ích phát triển. Cấu trúc xốp và nhóm chức Carbon-Oxy là hai yếu tố then chốt quyết định đặc tính ứng dụng của than sinh học.

Về cấu trúc xốp, than sinh học được hình thành từ mạng lưới vi tinh thể carbon sắp xếp ngẫu nhiên, liên kết chặt chẽ qua các cầu nối hóa học bền vững, tạo nên hệ thống lỗ rỗng đa dạng. Khác với sinh khối gốc, cấu trúc này có mật độ lỗ cao hơn, tỷ trọng thấp (dưới 2 g/cm^3) và độ graphit hóa không đáng kể giúp tối ưu khả năng hấp phụ. Quá trình hình thành lỗ xốp chủ yếu diễn ra trong giai đoạn than hóa (nhiệt phân) và được mở rộng hơn nhờ hoạt hóa (xử lý hóa học hoặc vật lý). Bề mặt riêng lớn của than sinh học đến từ mạng lưới mao quản phân nhánh phức tạp, bao gồm các lỗ có kích thước và hình dạng khác nhau - từ vi mao quản (kích thước nano), mao quản trung bình (kích thước trung bình)

đến mao quản lớn (kích thước micro). Sự phân bố này không chỉ ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ vật chất mà còn quyết định tốc độ phản ứng hóa học trên bề mặt than.



Hình 1.1. Cấu trúc của than sinh học [23, 24]

Vi mao quản (micropores) với bán kính dưới 2 nm chiếm tới 95% diện tích bề mặt tổng thể nhờ mạng lưới dày đặc, dù thể tích chỉ dao động từ 0,15-0,7 cm³/g. Cơ chế hấp phụ tại đây chủ yếu dựa vào lực hút mạnh từ hai bề mặt đối diện của mao quản, giúp giữ chặt các phân tử nhỏ như ion kim loại hoặc khí mà không cần hiện tượng ngưng tụ mao quản.

Mao quản trung bình (mesopores) có kích thước 2-50 nm, đóng vai trò trung gian với thể tích 0,1-0,65 cm³/g và diện tích bề mặt tối đa 200 m²/g khi được hoạt hóa. Tại đây, quá trình hấp phụ xảy ra thông qua sự ngưng tụ mao quản, hình thành lớp chất lỏng dạng màng trên bề mặt, phù hợp để xử lý các hợp chất hữu cơ kích thước trung bình.

Trong khi đó, mao quản lớn (macropores) với bán kính từ 50 nm đến 2000 nm hầu như không đóng góp vào diện tích bề mặt (dưới 0,5 cm³/g thể tích) nhưng lại dẫn chất bị hấp phụ thẩm thấu sâu vào hệ thống vi mao quản và mao quản trung bình. Sự kết hợp hài hòa giữa các cấp mao quản này tạo nên tính đa năng của than sinh học: vi mao quản xử lý tác nhân vi mô, mao quản trung bình tiếp nhận phân tử phức tạp hơn, còn mao quản lớn đảm bảo tốc độ khuếch tán. Tùy vào mục đích sử dụng, việc điều chỉnh tỷ lệ mao quản thông qua công nghệ nhiệt phân và hoạt hóa sẽ tối ưu hóa hiệu quả hấp phụ, biến than sinh học thành

công cụ linh hoạt trong xử lý môi trường, nông nghiệp bền vững và tích trữ năng lượng.

Các nhóm chức Carbon-Oxy trên bề mặt than sinh học đóng vai trò quyết định trong việc điều khiển các tính chất vật lý và hóa học quan trọng của vật liệu. Những nhóm chức này bao gồm các dạng như carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH), carbonyl (C=O) và phenol, tạo nên đặc tính ưa nước, độ phân cực, tính axit-bazơ cũng như khả năng xúc tác và dẫn điện của vật liệu. Sự hiện diện của các nhóm chức này không chỉ làm tăng khả năng tương tác với các phân tử phân cực như nước, ion kim loại nặng và hợp chất hữu cơ mà còn nâng cao hiệu suất ứng dụng trong nhiều lĩnh vực.

Đặc biệt, quá trình xử lý nhiệt đóng vai trò then chốt trong việc hình thành và điều chỉnh các nhóm chức này. Khi than sinh học được xử lý ở nhiệt độ trên 400°C trong môi trường có oxy, các nhóm chức axit như carboxyl, lacton và phenol chiếm ưu thế, làm tăng đáng kể tính ưa nước và khả năng trao đổi ion của vật liệu. Ngược lại, ở nhiệt độ thấp hơn, các nhóm chức trung tính hoặc bazơ thường chiếm ưu thế. Hàm lượng carbon trong than sinh học rất cao, thường chiếm từ 60 đến 90%, giúp cải thiện độ phì nhiêu của đất và tăng khả năng giữ chất dinh dưỡng. Ngoài ra, than sinh học còn có tính kiềm nhẹ, giúp trung hòa độ chua của đất, phù hợp với các loại đất bị thoái hóa hoặc có độ pH thấp. Đặc biệt, than sinh học có độ bền cao, khó phân hủy trong tự nhiên, có thể tồn tại hàng trăm đến hàng ngàn năm, giúp lưu trữ carbon một cách lâu dài và góp phần giảm phát thải khí nhà kính.

1.3. Vật liệu polyme composite nhựa nhiệt dẻo gia cường than sinh học

Thị trường PP toàn cầu ước tính đạt 91,98 triệu tấn vào năm 2024 và dự kiến sẽ tăng lên 121,81 triệu tấn vào năm 2029, với tốc độ tăng trưởng kép hàng năm (CAGR) khoảng 5,78%. Sự gia tăng mạnh mẽ này kéo theo lượng chất thải nhựa PP ngày càng lớn, trong khi tài nguyên hóa thạch - nguồn nguyên liệu chính để sản xuất polymer - đang dần cạn kiệt. Trong bối cảnh đó, việc tái chế và tái sử dụng PP không chỉ mang ý nghĩa kinh tế mà còn đóng vai trò quan trọng trong chiến lược phát triển bền vững và giảm phát thải khí nhà kính [25].

Tuy nhiên, một trong những hạn chế lớn của PP tái chế là sự suy giảm tính chất cơ học và độ bền nhiệt do hiện tượng phân cắt mạch polymer trong quá trình gia công và sử dụng. Điều này làm giảm giá trị sử dụng của vật liệu, đặc biệt trong các ứng dụng yêu cầu tính năng cao. Do đó, việc cải thiện tính chất

của PP tái chế thông qua việc bổ sung các chất độn phù hợp là một hướng nghiên cứu cần thiết.

Trong những năm gần đây, xu hướng phát triển vật liệu composite bền vững đã thu hút sự quan tâm rộng rãi trên thế giới, trong đó các vật liệu có nguồn gốc sinh khối được ưu tiên nghiên cứu nhằm thay thế một phần vật liệu truyền thống [26]. Các nghiên cứu quốc tế đã chỉ ra rằng việc sử dụng biochar có thể cải thiện một số tính chất của vật liệu như độ bền nhiệt, độ ổn định kích thước và đồng thời góp phần giảm dấu chân carbon (carbon footprint) của sản phẩm [27].

Mặc dù vậy, việc ứng dụng biochar trong nền polymer, đặc biệt là trong polypropylene, vẫn tồn tại những thách thức nhất định. Do sự khác biệt về bản chất hóa học giữa biochar (có nhiều nhóm chức phân cực) và PP (là polymer không phân cực, kỵ nước), tương tác liên pha giữa hai thành phần thường yếu. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của hàm lượng biochar đến các tính chất cơ học, nhiệt và lưu biến của hệ composite PP, đặc biệt khi sử dụng PP tái chế, vẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ và có hệ thống.

Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu chứng minh việc bổ sung than sinh học vào nền polyme mang lại nhiều cải thiện đáng kể về tính chất vật liệu. Nhiều nghiên cứu đã báo cáo rằng việc bổ sung 5-10% khối lượng than sinh học có thể cải thiện đáng kể độ bền kéo, môđun Young, độ cứng, độ bền va đập, tính chất nhiệt và độ kết tinh của polyme, được ghi nhận trong nhiều hệ vật liệu khác nhau, từ PLA, PP, PVA cho đến polyester, cho thấy tính phổ quát của hiệu ứng gia cường [28].

Oisik Das và cộng sự thấy rằng than sinh học từ chất thải có thể được sử dụng làm chất phụ gia trong composite gỗ và polypropylene, làm tăng độ dẫn nhiệt, tạo thêm gốc tự do, nâng nhiệt độ kết tinh nhưng không phá vỡ cấu trúc tinh thể của polypropylene. Đồng thời, các thử nghiệm cơ lý cho thấy môđun đàn hồi kéo tăng từ khoảng 1,2-1,4 GPa lên 1,6-1,8 GPa khi bổ sung 10-20% biochar, môđun uốn cũng cải thiện rõ rệt, đạt mức tăng 15-20% so với mẫu đối chứng [29].

Tính chất cơ lý của composite HDPE gia cường than sinh học từ dầu cọ đã được Hau Hui Xin nghiên cứu. Kết quả cho thấy, khi bổ sung biochar từ dầu cọ vào HDPE ở mức 2,5 wt%, độ bền kéo tăng từ 22,3 MPa lên 24,8 MPa và môđun đàn hồi tăng từ 1.050 MPa lên 1.180 MPa. Ở hàm lượng 10 wt%,

composite có độ ổn định nhiệt cao hơn nhưng khả năng kháng nước giảm (độ hút nước tăng từ 0,12% lên 0,38%) [30].

Kết quả của Suchaiya và Sangmanee cho thấy, hàm lượng than sinh học từ vỏ sấu riêng đạt 20% đã cải thiện độ ổn định nhiệt và độ bền uốn cũng như môđun uốn của màng phân hủy sinh học từ PET tái chế và tinh bột nhiệt dẻo; độ bền uốn tăng lên mức tối ưu so với các mẫu chứa 10% và 40% biochar, môđun uốn đạt giá trị cao nhất nhờ sự phân tán đồng đều của biochar trong nền RPET, trong khi độ hút nước lại tăng theo hàm lượng biochar [31].

Tuy nhiên, các nghiên cứu hiện nay chủ yếu tập trung vào polyme nguyên sinh, trong khi các polyme tái chế, đặc biệt là polypropylene tái chế - vốn đã bị suy giảm tính chất cơ học và độ bền nhiệt do quá trình gia công và sử dụng - vẫn chưa được khảo sát đầy đủ khi kết hợp với than sinh học. PP tái chế được phối trộn với bột talc qua nhiều chu kỳ tái chế, khả năng kháng va đập của hệ PP/talc tăng lên nhờ sự phân mảnh hạt gia cường [32]. Các hạt độn nano (như sét, CaCO_3 , CNT,...) cũng khắc phục sự suy giảm đặc tính cơ - nhiệt và lưu biến của nhựa PP tái chế, khẳng định đây là giải pháp hiệu quả để nâng cấp chất lượng vật liệu cho việc tái sử dụng bền vững [33]. Với bối cảnh này, biochar được kỳ vọng có thể cải thiện các tính chất của PP tái chế tương tự như đối với PP nguyên sinh.

Ở Việt Nam, lĩnh vực nghiên cứu về vật liệu polyme composite gia cường bằng sợi tự nhiên đã bắt đầu phát triển mạnh từ đầu những năm 2000, với nhiều công trình nghiên cứu được thực hiện tại các trường đại học và viện nghiên cứu [34, 35].

Khả năng cải thiện liên kết pha và nâng cao tính chất cơ học của composite polyme từ phụ phẩm nông nghiệp khi sử dụng chất tương hợp đã được tác giả Duy Trần và cộng sự (2013) khảo sát trên hệ composite polypropylene (PP) gia cường bằng bột trấu Việt Nam (RHF). Kết quả cho thấy khi bổ sung 4 wt% PP-g-MA, độ bền kéo tăng lên khoảng 32–34 MPa so với mẫu không tương hợp, độ bền uốn đạt 45–48 MPa và môđun đàn hồi tăng từ 1,2–1,4 GPa lên 1,6–1,8 GPa. Đồng thời, độ dai của vật liệu cũng được cải thiện, mặc dù ở hàm lượng RHF quá cao (120 phr) xảy ra hiện tượng kết tụ chất độn làm giảm độ bền kéo và độ dai. Nhờ đó, composite đạt được sự cân bằng giữa độ bền kéo, độ bền uốn và độ dai, đồng thời có độ ổn định nhiệt cao hơn [36].

Nghiên cứu của Phùng Chí Sỹ và cộng sự (2023) cho thấy composite PE/trấu chế tạo từ nhựa PE tái chế và vỏ trấu có khả năng cải thiện đáng kể các tính chất cơ lý của vật liệu. Việc bổ sung 2% khối lượng MAPE giúp độ bền kéo đạt khoảng 31 MPa, độ bền uốn đạt 34 MPa và độ bền nén vượt 56 MPa. Đồng thời, kích thước hạt trấu trong khoảng 0,5-1,0 mm được xác định là phù hợp nhất, với độ bền kéo đứt đạt 31,43 MPa, độ bền uốn 34,43 MPa và độ bền nén 56,48 MPa. Ngoài ra, độ cứng của vật liệu duy trì ổn định quanh mức 61 Shore D, phản ánh hiệu quả gia cường tốt và tiềm năng ứng dụng thực tế của composite này [37].

Hiệu quả của việc xử lý sợi tự nhiên nhằm nâng cao khả năng gia cường cho composite polyme tái chế đã được Cao Lưu Ngọc Hạnh và cộng sự nghiên cứu trên hệ composite sợi thân cây bắp/HDPE tái chế. Kết quả cho thấy ở tỷ lệ thể tích sợi 50% và điều kiện ép tại 145°C trong 10 phút, vật liệu đạt độ bền kéo khoảng 31 MPa, độ bền uốn khoảng 34 MPa và độ bền va đập khoảng 10–11 kJ/m². Đặc biệt, xử lý sợi bằng dung dịch NaOH 2% làm tăng hàm lượng cellulose lên khoảng 66%, đồng thời cải thiện đáng kể cơ tính với độ bền kéo gần 35 MPa, độ bền uốn khoảng 39 MPa và độ bền va đập khoảng 12 kJ/m², cao hơn 10–15% so với mẫu không xử lý. Những kết quả này cho thấy sợi thân cây bắp có tiềm năng trở thành nguồn gia cường hiệu quả cho composite ứng dụng trong lĩnh vực nội thất và xây dựng [38].

Sau khi tổng quan cơ sở lý thuyết về vật liệu polyme composite, than sinh học, nhựa polypropylene tái chế cùng các nghiên cứu trong và ngoài nước liên quan, có thể nhận thấy xu hướng tận dụng phế phẩm nông nghiệp làm chất gia cường cho vật liệu composite đang được quan tâm mạnh mẽ nhờ khả năng nâng cao cơ tính đồng thời giảm tác động môi trường. Trong đó, xơ mướp được xem là nguồn phụ phẩm sinh khối tiềm năng do có chi phí thấp, dễ thu gom từ quá trình canh tác và tiêu thụ mướp, đồng thời không làm gia tăng áp lực sử dụng tài nguyên lương thực, phù hợp với định hướng phát triển vật liệu bền vững và kinh tế tuần hoàn. Đặc biệt, khi được chuyển hóa thành than sinh học, vật liệu này sở hữu cấu trúc xốp và diện tích bề mặt lớn, góp phần tăng khả năng tương tác và tạo cơ chế “khóa cơ học” với nền polyme.

Than sinh học với cấu trúc xốp đặc trưng và hàm lượng carbon cao không chỉ đóng vai trò là rào cản nhiệt và tác nhân tạo mầm hiệu quả mà còn giúp cải thiện vượt trội độ bền uốn và độ cứng bề mặt cho nền nhựa rPP vốn bị suy

giảm tính chất sau quá trình sử dụng. Đây là giải pháp công nghệ xanh thiết thực, góp phần hiện thực hóa mô hình kinh tế tuần hoàn thông qua việc cô lập carbon và giảm thiểu áp lực rác thải nhựa lên môi trường.

Luận văn sẽ tiến hành nghiên cứu một cách có hệ thống quá trình chế tạo và đánh giá đặc tính của hệ vật liệu composite trên cơ sở polypropylene tái chế và than sinh học xơ mướp theo các mục tiêu cụ thể như sau:

- Chế tạo thành công vật liệu polyme composite trên cơ sở nhựa PP tái chế được gia cường bằng than sinh học xơ mướp, hướng tới việc nâng cấp giá trị sử dụng cho nhựa tái chế.

- Làm rõ ảnh hưởng của hàm lượng và kích thước hạt than sinh học đến đặc trưng lý - hóa của vật liệu composite, xác định được khả năng ứng dụng thực tế của composite trong các điều kiện môi trường khác nhau.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu, hóa chất, dụng cụ và thiết bị nghiên cứu

2.1.1. Nguyên liệu, hóa chất

- Xơ mướp được cung cấp bởi Công ty TNHH Leaf Organic Vietnam.
- Nhựa PP tái chế (loại 1) (rPP) dạng hạt với khối lượng riêng 0,95 g/cm³, MFI 1,52g/10 phút, được cung cấp bởi Công ty Milchem Plastic, Việt Nam.

2.1.2. Dụng cụ, thiết bị

- Hệ thống rây (8411 Electric, Zhejiang Chenxin, Trung Quốc) với các kích thước lỗ rây từ 45 μm đến 500 μm .
- Máy nghiền bi Alfred Schwingerr, D-73525, Đức.
- Dụng cụ thủy tinh và cân phân tích độ chính xác 0.0001g
- Lò nung chân không (SA2-4-14TP, Nanyang, Trung Quốc)
- Máy trộn kín Brabender Plastograph (EC 815655)
- Máy ép nhiệt.
- Quang phổ kế hồng ngoại Affinity—1S (Shimadzu, Nhật Bản)
- Thiết bị nhiễu xạ tia X D8 Advance (Bruker, Đức)
- Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM Hitachi S4800 (Nhật Bản).
- Thiết bị phân tích nhiệt quét vi sai Labsys DSC 131
- Thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng Labsys TGA 1600 (Setaram, Pháp).
- Máy thử nghiệm kéo vạn năng Instron UTM (Mỹ)
- Máy đo độ va đập Testresources (Mỹ)
- Máy đo độ cứng Innovatest Nexus 7700 (Hà Lan)

2.2. Phương pháp tiến hành

2.2.1. Chế tạo than sinh học từ xơ mướp

Xơ mướp khô được cắt nhỏ tới kích thước ~ 3 cm ở 110°C trong 24 giờ để loại bỏ ẩm trước khi thực hiện quá trình cacbon hóa. Quá trình nhiệt phân được thực hiện trong lò chân không ở nhiệt độ từ 400-500°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, duy trì trong 60 phút dưới áp suất 0,1kPa. Sản phẩm than sau đó được nghiền trong máy nghiền bi 10 giờ với tốc độ 70 vòng/phút và sàng qua hệ thống rây để phân loại kích thước hạt trong dải từ 45 μm đến 500 μm .

2.2.2. Chế tạo vật liệu polyme composite PP tái chế/than sinh học

Vật liệu polyme composite được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy sử dụng thiết bị trộn kín Brabender. Quá trình trộn được thực hiện ở 170°C trong 10 phút với tốc độ trộn 60 vòng/phút. Hàm lượng than sinh học thay đổi từ 10-70% theo trọng lượng (ký hiệu từ LB10 đến LB70). Mẫu đối chứng chứa 100% nhựa PP tái chế. Sau khi trộn, hỗn hợp được ép thành tấm kích thước 150 × 150 × 1 mm³ bằng máy ép nhiệt ở 170°C dưới áp suất 1000 psi trong 30 phút, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng dưới áp suất ổn định. Mẫu được bảo quản trong túi zip kín khí ở nhiệt độ phòng trước khi tiến hành phân tích và đánh giá bằng các phương pháp đặc trưng.

2.3. Các phương pháp phân tích, đánh giá

2.3.1. Hiệu suất tạo than sinh học

Khối lượng than sinh học được xác định bằng cân phân tích có độ chính xác 0,0001g. Hiệu suất tạo than sinh học được tính theo công thức (1). Thí nghiệm lặp lại ba lần, lấy giá trị trung bình.

$$H (\%) = (m_{tsh}/m_o) \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

m_{tsh} : khối lượng than sinh học (g)

m_o : khối lượng xơ mướp ban đầu (g).

2.3.2. Các phương pháp đặc trưng lý hóa, cấu trúc

- Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier: phổ FT-IR của mẫu than sinh học và vật liệu polyme composite được ghi trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier Affinity - 1S (Shimadzu, Nhật Bản) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Mẫu được đo trong dải số sóng từ 400-4000 cm⁻¹ bằng kỹ thuật ép viên với KBr.

- Nhiễu xạ tia X (XRD): được thực hiện trên thiết bị D8 Advance (Bruker, Đức) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Phép đo được thực hiện ở điều kiện điện áp 40 kV và dòng điện 30 mA, sử dụng bức xạ Cu-K α (bước sóng $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) với góc quét 2 θ thay đổi từ 10-70° và tốc độ quét 5°/phút.

- Hình thái học bề mặt: được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) model Hitachi S4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mẫu được bẻ gãy trong

N_2 lỏng, bề mặt gãy được phủ một lớp vàng mỏng (Au) nhằm tăng độ dẫn điện trước khi tiến hành quan sát.

- Diện tích bề mặt (BET): được đo trên thiết bị TriStar II tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, sử dụng phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ N_2 , với nhiệt độ bể đo 77,35K.

- Nhiệt lượng quét vi sai (DSC): được thực hiện trên thiết bị Labsys DSC 131 (Setaram, Pháp) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, nhằm xác định các thông số nhiệt đặc trưng của vật liệu, bao gồm nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_c) và enthalpy nóng chảy. Quy trình đo gồm hai chu kỳ nhiệt trong môi trường khí N_2 : gia nhiệt từ nhiệt độ phòng T_p đến 220 °C với tốc độ 10 °C/phút, sau đó làm nguội về 30 °C. Độ kết tinh (χ_c) được tính toán dựa trên enthalpy nóng chảy thực tế so với enthalpy của polypropylene (207 J/g), có hiệu chỉnh theo hàm lượng chất độn trong mẫu.

- Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA): được thực hiện trên thiết bị Labsys TGA 1600 (Setaram, Pháp) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Mẫu được gia nhiệt từ T_p đến 800°C với tốc độ 10°C/phút trong môi trường khí N_2 . Các thông số đặc trưng được xác định bao gồm nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_{onset}), nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}) và lượng tro còn lại sau quá trình phân hủy.

2.3.3. Tính chất cơ lý

Độ bền uốn và môđun uốn của các mẫu polyme composite được xác định bằng phương pháp uốn ba điểm trên thiết bị Instron 5567 UTM theo tiêu chuẩn ASTM D790.

Độ bền kéo và môđun kéo của mẫu được đo theo tiêu chuẩn ASTM D638 sử dụng máy thử kéo vạn năng (Instron UTM, Hoa Kỳ, tải trọng tối đa 50 kN).

Độ bền va đập của các mẫu được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D256-10 bằng thiết bị thử của Testresources (Hoa Kỳ).

Độ cứng của mẫu được đo bằng máy đo độ cứng vạn năng (Innovatest Nexus 7700, Hà Lan).

Sự biến đổi của các tính chất cơ học được phân tích dựa trên các mô hình Nicolais-Narkis và Mori-Tanaka. Mô hình Nicolais-Narkis được sử dụng để mô tả mối quan hệ giữa ứng suất chảy khi kéo của composite chứa hạt độn và phần thể tích của chất độn như sau:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = 1 - K\phi_f^{2/3} \quad (2)$$

Trong đó:

σ_c : ứng suất chảy của composite;

σ_m : ứng suất chảy của nền polyme;

K: tham số liên diện, đặc trưng cho mức độ bám dính giữa hạt độn và nền polyme

ϕ_f : phần thể tích của chất độn.

Mô hình Mori-Tanaka (M-T) cho phép ước lượng ảnh hưởng của hàm lượng chất độn cao (tức là có xét đến tương tác giữa các hạt độn), được biểu diễn như sau:

$$E_c = E_m \frac{1+A\phi}{1-B\phi} \quad (3)$$

Trong đó:

E_m : môđun của nền polyme;

E_c : môđun của composite;

A, B: các tham số liên quan đến môđun của hạt độn (LB) và tương tác giữa các pha (được xác định bằng cách hồi quy dữ liệu thực nghiệm).

2.3.4. Độ hấp thụ nước

Các mẫu thử được ngâm trong nước cất ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 ngày để đánh giá độ ổn định kích thước. Mẫu được cân bằng cân điện tử độ chính xác cao trước (W_0) và sau khi ngâm (W). Tỷ lệ hấp thụ nước (WA%) được tính toán theo công thức chênh lệch khối lượng để tính hiệu suất của vật liệu trong môi trường ẩm ướt.

$$WA(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

2.3.5. Phương pháp thống kê số liệu

Tất cả các số liệu định lượng được thực hiện lặp lại tối thiểu từ 3 đến 6 lần để đảm bảo tính khách quan. Kết quả được xử lý thống kê bằng phương pháp phân tích phương sai một chiều (one-way ANOVA) kết hợp với kiểm định Bonferroni để so sánh sự khác biệt giữa giá trị trung bình với mức ý nghĩa $p < 0,05$. Các mô hình cơ học như Nicolais-Narkis và Mori-Tanaka cũng được áp dụng để mô phỏng và giải thích sự tương tác giữa pha nền và chất gia cường.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo than sinh học từ xơ mướp

3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để đánh giá sự biến đổi về mặt định lượng của các thành phần trong nguyên liệu dưới tác động của nhiệt độ, hiệu suất thu hồi than sinh học đã được khảo sát. Kết quả được thống kê trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất chế tạo than sinh học từ xơ mướp

Nhiệt độ	400°C	450°C	500°C
Hiệu suất(%)	31,82	30,37	27,75

Kết quả cho thấy hiệu suất than sinh học từ xơ mướp giảm từ 31,82% xuống còn 27,75%. Các yếu tố chính quyết định hiệu suất và tính chất của than sinh học bao gồm đặc điểm vật lý, thành phần hóa học của nguyên liệu đầu vào và nhiệt độ xử lý nhiệt.

Sự thay đổi về hiệu suất này có thể được giải thích cụ thể thông qua cơ chế biến đổi cấu trúc của sinh khối dưới tác động của nhiệt năng. Ở nhiệt độ thấp, quá trình phân hủy các thành phần lignocellulose trong xơ mướp bắt đầu diễn ra. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng cao, cấu trúc các hợp chất dễ bay hơi bị phá vỡ mạnh mẽ, chuyển hóa thành các hợp chất hữu cơ thể lỏng và khí thay vì tồn tại dưới dạng carbon rắn. Quá trình này cũng tăng cường khả năng mất nước, dẫn đến sự sụt giảm hiệu suất tạo than. Nhìn chung, sự gia tăng nhiệt độ nhiệt phân giúp hàm lượng carbon trong than sinh học tăng lên đáng kể, trong khi hàm lượng hydro (H) và oxy (O) giảm xuống, tạo nên cấu trúc carbon đặc và bền vững hơn [39].

3.1.2. Thành phần nguyên tố

Thành phần nguyên tố và tỷ lệ phần trăm khối lượng của than sinh học xơ mướp được xác định thông qua phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được thể hiện trong Hình 3.1 và Bảng 3.2.

Khi tăng nhiệt độ nhiệt phân, thành phần nguyên tố trong than sinh học có những biến đổi đặc trưng do quá trình cacbon hóa diễn ra mạnh mẽ hơn. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ nung tăng, hàm lượng nguyên tố Carbon (C) có xu hướng gia tăng tương ứng: từ 78,6% (tại 400°C) lên 79,4% (tại 450°C) và đạt

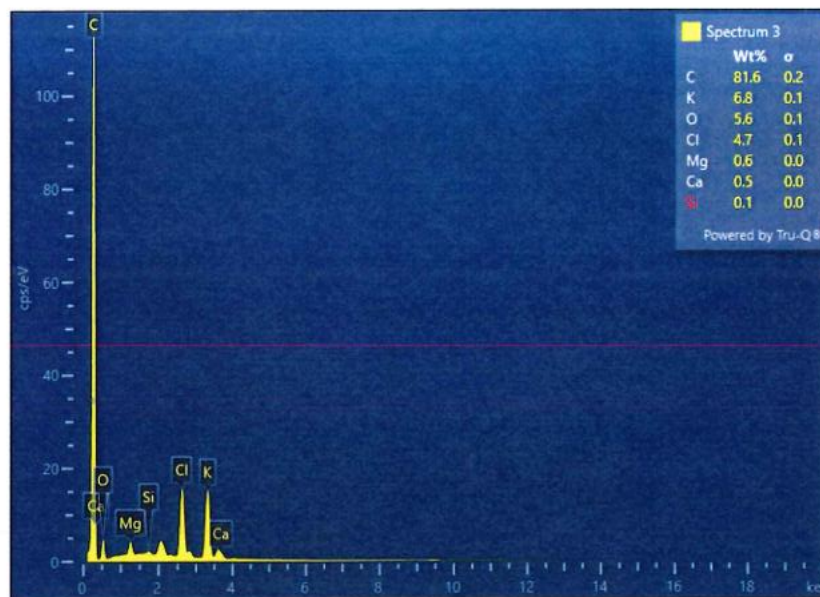
81,6% (tại 500°C). Hiện tượng này được giải thích là do ở nhiệt độ cao, quá trình nhiệt phân và khí hóa diễn ra mạnh mẽ hơn, giúp loại bỏ hiệu quả các hợp chất dễ bay hơi chứa hydro, oxy và nitơ, từ đó làm tăng hàm lượng carbon cố định trong cấu trúc than [40]. Ngược lại, hàm lượng oxy sụt giảm đáng kể từ 10,8% xuống còn 6,8%. Sự sụt giảm này là kết quả của việc bẻ gãy các liên kết hóa học kém bền và giải phóng các nhóm chức chứa oxy như $-OH$, $-COOH$ hay $C=O$ thành dạng các khí CO , CO_2 và hơi nước.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới thành phần nguyên tố của than sinh học từ than xơ mướp

Mẫu than	Thành phần nguyên tố (%)					Tỉ lệ
	C	O	K	Cl	Ca	O/C
400°C	78,6	10,8	6,1	1,5	1,9	0,137
450°C	79,4	9,7	5,3	2,8	1,3	0,122
500°C	81,6	6,8	5,6	4,7	0,5	0,083

Chỉ số quan trọng nhất để đánh giá đặc tính của than sinh học là tỷ lệ mol O/C. Kết quả tính toán cho thấy tỷ lệ O/C giảm mạnh từ 0,137 xuống còn 0,083 khi tăng nhiệt độ từ 400°C lên 500°C. Đáng chú ý, tất cả các giá trị này đều nằm dưới ngưỡng 0,4, hoàn toàn đáp ứng các tiêu chuẩn quốc tế để vật liệu được phân loại là than sinh học [41]. Tỷ lệ O/C càng thấp chứng tỏ bề mặt than sinh học càng ít phân cực và có tính kỵ nước cao hơn [40]. Đặc tính kỵ nước cao của mẫu than này sẽ giúp tăng cường khả năng tương hợp với nhựa PP (vốn là một polymer không phân cực), đồng thời việc tăng nhiệt độ nhiệt phân lên 500°C giúp làm giàu hàm lượng cacbon và điều chỉnh đặc tính bề mặt của than trở nên phù hợp hơn, đóng vai trò là chất gia cường tiềm năng cho hệ composite PP tái chế.

Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy hàm lượng carbon trong than sinh học từ xơ mướp (dao động khoảng 83-87%) cao hơn so với than sinh học từ một số nguồn sinh khối khác đã được công bố, như than từ cỏ chè vè (79%) hay thực vật lâu năm họ cỏ khác (78%) [42, 43]. Điều này khẳng định xơ mướp là nguồn nguyên liệu tiềm năng để chế tạo than sinh học giàu carbon, phục vụ cho các ứng dụng vật liệu composite bền vững.



Hình 3.1. Phổ tán xạ tia X của mẫu than sinh học nhiệt phân ở nhiệt độ 500°C

3.1.3. Diện tích bề mặt (BET)

Để đánh giá đặc điểm cấu trúc xốp của than sinh học - yếu tố then chốt ảnh hưởng đến khả năng tương hợp liên diện - phép đo hấp phụ-khử hấp phụ Nitơ đã được tiến hành. Kết quả được thống kê trong Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Diện tích bề mặt (BET) của than sinh học

Mẫu	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Tổng thể tích mao quản (cm ³ /g)	Đường kính mao quản trung bình (nm)
400°C	1,702	0,006	6,193
450°C	2,601	0,009	9,144
500°C	2,895	0,013	9,883

Kết quả cho thấy khi nhiệt độ nhiệt phân tăng từ 400°C lên 450°C, diện tích bề mặt riêng tăng đáng kể từ 1,7024 m²/g lên 2,8949 m²/g. Đồng thời, tổng thể tích mao quản và đường kính mao quản trung bình cũng tăng tương ứng, cho thấy sự phát triển của hệ thống lỗ rỗng trong vật liệu.

Hiện tượng này có thể được giải thích là do ở nhiệt độ cao hơn, quá trình phân hủy nhiệt của các thành phần như cellulose, hemicellulose và lignin diễn ra mạnh mẽ, kéo theo sự giải phóng nhanh các chất bay hơi và tạo ra nhiều lỗ rỗng mới, đồng thời làm mở rộng các mao quản sẵn có [39].

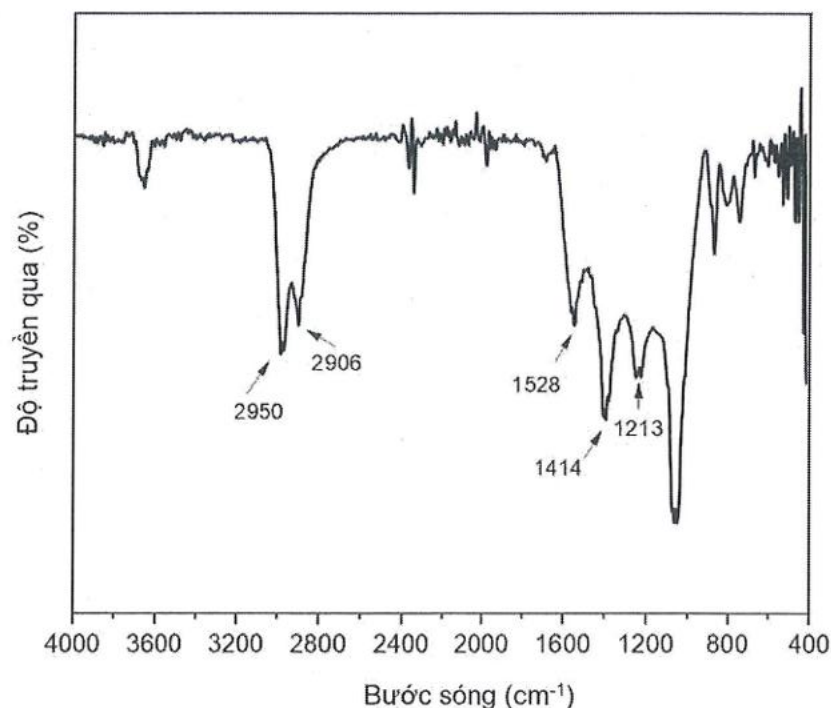
Sự chuyển biến về mặt cấu trúc này không chỉ đơn thuần là sự thay đổi các thông số vật lý, mà còn đóng vai trò là tiền đề quan trọng cho các tương tác

giữa hai pha của vật liệu. Bên cạnh đó, sự thay đổi của tổng thể tích mao quản (BJH) theo nhiệt độ nhiệt phân cũng cho thấy xu hướng tương tự như diện tích bề mặt BET. Diện tích bề mặt lớn cùng tổng thể tích mao quản cao tại 500°C tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành các liên kết vật lý (khóa cơ học) với nền polymer PP, từ đó góp phần cải thiện đáng kể tính chất cơ lý của vật liệu composite.

3.1.4. Phổ hồng ngoại FTIR

Các nhóm chức đặc trưng của than sinh học trong các mẫu chứa hàm lượng than 10% (LB10), 30% (LB30), 50% (LB50) và 70% (LB70) được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), kết quả được trình bày trong Hình 3.2.

Cụ thể, đỉnh tại 1528 cm^{-1} được quy cho dao động biến dạng C=C của vòng thơm, cho thấy sự hình thành cấu trúc carbon thơm bền vững trong quá trình carbon hóa [44]. Đỉnh tại 1414 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng O-H và đỉnh 1213 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo C-O của nhóm carboxyl (-COOH) hoặc phenol. Các đỉnh này trên phổ LB có thể bắt nguồn từ cặn của cellulose hoặc lignin chưa được carbon hóa hoàn toàn [45].



Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của than sinh học từ xơ mướp

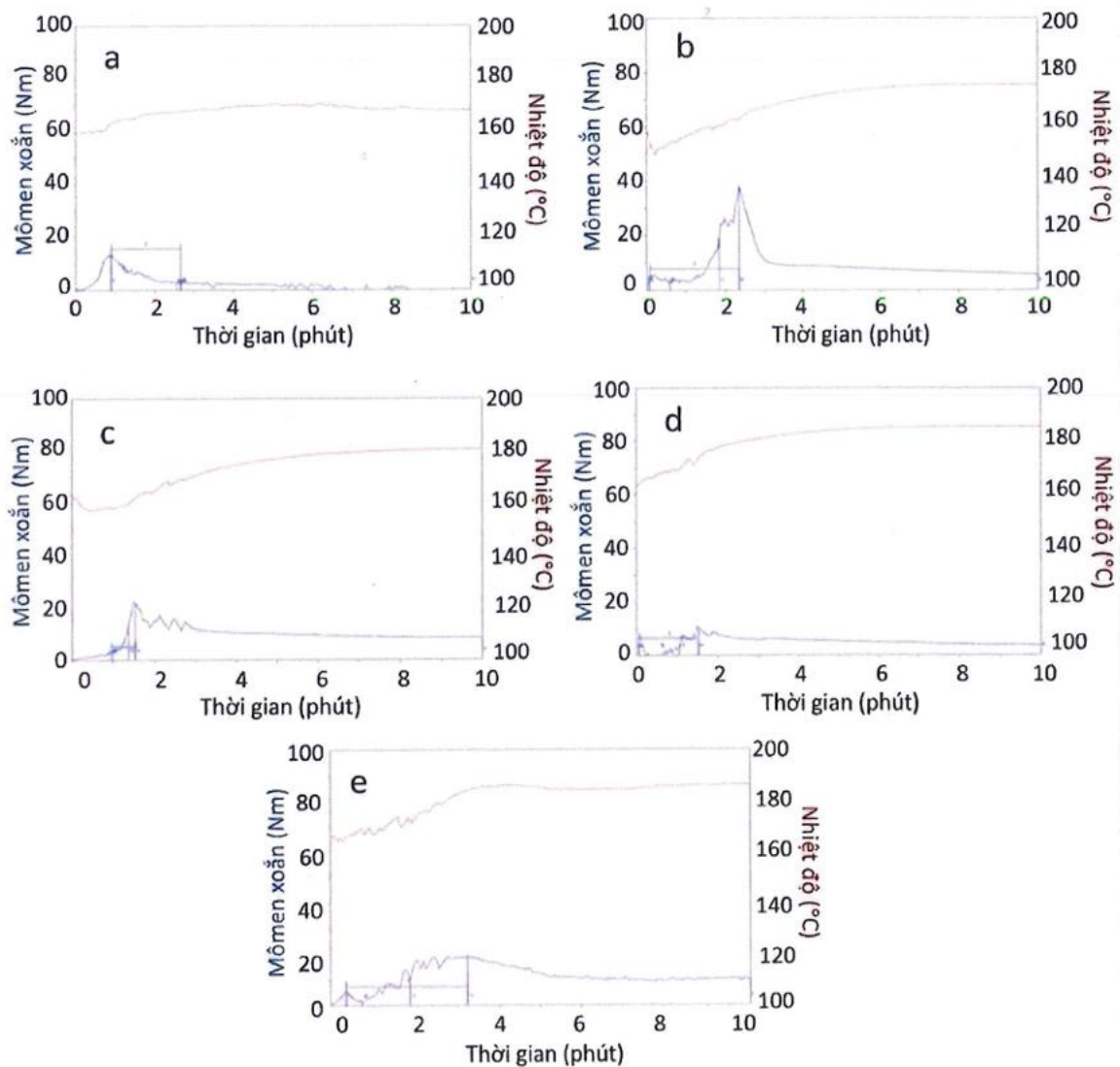
Kết luận: Nhiệt độ nhiệt phân phù hợp của than sinh học từ xơ mướp trong phạm vi khảo sát là 500°C. Tại điều kiện này, hàm lượng nguyên tố cacbon của

than sinh học đạt 86,7%, diện tích bề mặt đạt $2,895\text{m}^2/\text{g}$, tổng thể tích mao quản đạt $0,013\text{ (cm}^3/\text{g)}$, Đường kính mao quản trung bình đạt $9,883\text{nm}$.

3.2. Chế tạo vật liệu polyme composite nhựa PP tái chế/than sinh học

3.2.1. Mô-men xoắn của quá trình trộn

Để đánh giá đặc điểm lưu biến của hệ vật liệu trong quá trình trộn nóng chảy, quá trình trộn được thực hiện trong 10 phút ở tốc độ 60 vòng/phút. Các kết quả được thể hiện trên Hình 3.3.



Hình 3.3. Tính chất lưu biến của (a) PP và các vật liệu polyme composite (b) LB10, (c) LB30, (d) LB50, và (e) LB70.

Kết quả cho thấy, đồ thị lưu biến biểu diễn sự biến thiên mô-men xoắn theo thời gian, với giá trị mô-men xoắn đặc trưng của quá trình trộn, từ đỉnh phụ nạp liệu đến điểm thấp nhất, đạt khoảng $3,8\text{ kNm}$. Các biểu đồ plastogram

Brabender được ghi nhận tại 170°C và tốc độ 60 vòng/phút trong suốt 10 phút trộn nóng chảy.

Các plastogram trên Hình 3.3 thể hiện rõ ba giai đoạn chính, bao gồm: (i) giai đoạn mô-men xoắn cao ban đầu liên quan đến quá trình nạp và nén vật liệu rắn; (ii) giai đoạn giảm mô-men xoắn khi polymer bắt đầu nóng chảy và chuyển sang trạng thái mềm dẻo; và (iii) giai đoạn ổn định mô-men xoắn, tương ứng với quá trình phân tán chất độn sau khi đạt đỉnh cực đại. Bên cạnh đó, mô-men xoắn có xu hướng tăng khi hàm lượng LB tăng so với mẫu PP ban đầu, cho thấy độ nhớt nóng chảy của hệ tăng lên và độ linh động của mạch polymer giảm do sự hiện diện của các hạt biochar có độ cứng cao.

Mặc dù nhiệt độ được giữ cố định ở 170°C cho tất cả các mẫu, các composite có hàm lượng biochar (LB) cao hơn thể hiện độ nhớt nóng chảy và mô-men xoắn cao hơn, dẫn đến sự tiêu tán năng lượng do ma sát và độ nhớt lớn hơn trong quá trình trộn. Kết quả là, nhiệt nội sinh bổ sung được tạo ra, làm cho nhiệt độ ghi nhận vượt quá nhiệt độ của nền polypropylene ($T \sim 170^\circ\text{C}$), đặc biệt đối với các composite có hàm lượng chất độn cao, ví dụ LB70 ($T > 180^\circ\text{C}$).

Để đánh giá năng lượng cơ học riêng của quá trình trộn, năng lượng riêng (E_s , tính theo khối lượng mẫu) đã được xác định. Các kết quả được trình bày trong Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Năng lượng riêng từ giảm đồ mô-men xoắn của PP và các vật liệu polyme composite

Thông số momen xoắn	PP	LB10	LB30	LB50	LB70
Năng lượng riêng E_s (tính trên khối lượng mẫu) (kNm/kg)	157	859,6	878,6	450,1	1054,2

Nhìn chung, kết quả cho thấy E_s có xu hướng tăng theo hàm lượng LB trong composite. Cụ thể, E_s tăng từ 157 kNm/kg đối với PP lên 859,6 kNm/kg đối với LB10; 878,6 kNm/kg đối với LB30 và đạt 1054,2 kNm/kg đối với LB70. Tuy nhiên, giá trị E_s của mẫu LB50 chỉ đạt 450,1 kNm/kg, thấp hơn khoảng 2-2,5 lần so với các mẫu composite còn lại.

Đồng thời, ở hàm lượng LB cao (>50% khối lượng), mô-men xoắn tăng và thể hiện thời gian đạt trạng thái ổn định dài hơn, kèm theo dao động lớn hơn

(Hình 3.2d, e), điều này phù hợp với xu hướng hình thành mạng lưới hạt-hạt trong hệ vật liệu.

Đáng chú ý, mẫu LB50 cho thấy sự suy giảm rõ rệt về mô-men xoắn và năng lượng cơ học riêng so với các mẫu LB10, LB30 và LB70. Hành vi này là đặc trưng của các hệ composite polymer chứa hàm lượng chất độn cao.

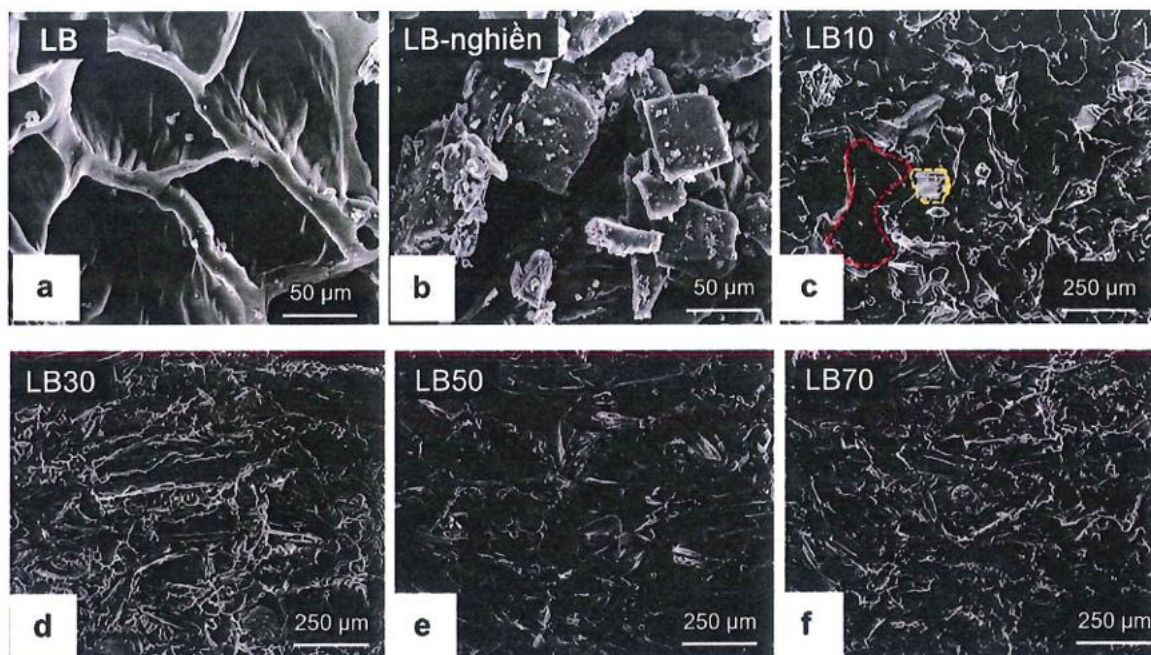
Nguyên nhân có thể được giải thích là ở hàm lượng biochar trung gian (khoảng 50% khối lượng), lượng PP nóng chảy vẫn đủ để bao phủ và làm ướt bề mặt các hạt biochar, đồng thời đóng vai trò như môi trường bôi trơn giữa các hạt. Điều này làm giảm ma sát nội giữa các hạt chất độn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự dịch chuyển của vật liệu dưới tác dụng của ứng suất cắt, dẫn đến sự xuất hiện của một giá trị cực tiểu cục bộ của độ nhớt (vùng chảy được bôi trơn) [46, 47].

Tuy nhiên, khi hàm lượng chất độn tăng lên $\geq 70\%$ khối lượng, lượng polymer không còn đủ để bao phủ hoàn toàn các hạt. Điều này dẫn đến sự tiếp xúc trực tiếp giữa các hạt, hình thành các mạng thấm qua, làm tăng đáng kể lực cản dòng chảy. Do đó, mẫu LB70 lại thể hiện mô-men xoắn và năng lượng riêng cao hơn, trong khi mẫu LB50 xuất hiện điểm giảm độ nhớt đặc trưng.

Các đặc trưng lưu biến này phù hợp với kết quả cơ học và nhiệt quan sát được ở phần sau. Khi hàm lượng LB tăng, mô đun và độ kết tinh của vật liệu tăng, trong khi độ bền kéo và độ bền va đập giảm. Điều này cho thấy sự có mặt của LB làm hạn chế chuyển động của mạch polymer, gây khó khăn cho quá trình phân tán và thúc đẩy sự hình thành mạng lưới chất độn ở hàm lượng cao.

3.2.2. Hình thái học bề mặt

Để khảo sát sự biến đổi hình thái của than sinh học xơ mướp trong quá trình xử lý cơ học và sự phân tán của than trong nền nhựa PP tái chế, hình thái học bề mặt của than và mặt gãy của vật liệu polyme composite đã được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Kết quả được thể hiện trên Hình 3.4.



Hình 3.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của (a) than sinh học xơ mướp (LB), (b) than sinh học xơ mướp sau khi nghiền (LB milled), và các vật liệu composite

Quan sát hình ảnh so sánh mẫu than sinh học trước khi nghiền bi (Hình 3.4a) và sau khi nghiền bi (Hình 3.4b) cho thấy, sau quá trình nghiền, cấu trúc xốp đặc trưng của sợi xơ mướp carbon hóa (với độ dày thành vách khoảng 20 μm) đã bị phá hủy hoàn toàn, hình thành các mảnh vụn có kích thước khác nhau. Tiếp theo, các hạt than sau nghiền được phân loại bằng phương pháp rây để thu được dải kích thước từ 45-63 μm.

Khi đưa than sinh học vào nền polymer, các hạt này phân tán và tạo nên một cấu trúc lai (hybrid). Trong quá trình gia công, nhựa PP nóng chảy có khả năng len lõi và lấp đầy các cấu trúc kênh dẫn, lỗ rỗng còn sót lại của than sinh học, giúp thiết lập các liên kết liên diện bền vững giữa hai thành phần vật liệu [48]. Kết quả quan sát các mẫu hỗn hợp rPP/LB (kích thước hạt 45-63 μm) cho thấy: ở nồng độ thấp (10% khối lượng - mẫu LB10), có thể phân biệt rõ hai pha gồm pha nhựa (vùng màu đỏ) và pha than (vùng màu vàng). Tuy nhiên, khi hàm lượng than tăng dần (LB30, 50 và 70), vùng nhựa bao quanh trở nên ít dần đi.

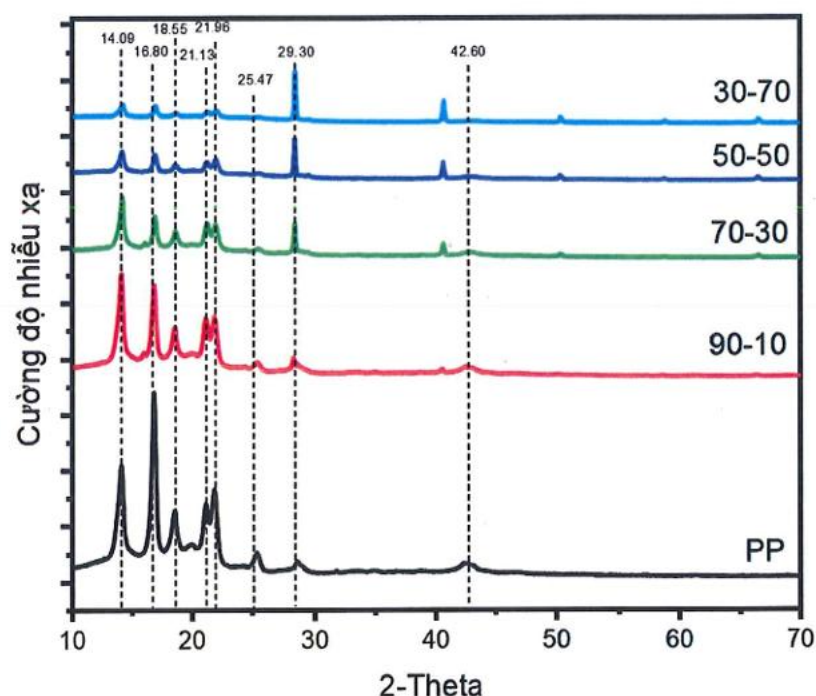
Việc nhựa PP thâm nhập vào các khoang rỗng của hạt than tạo nên cấu trúc “khóa cơ học”, đóng vai trò quan trọng trong việc truyền ứng suất hiệu quả từ nền nhựa sang pha gia cường [48]. Sự sụt giảm tỷ lệ pha nhựa trong composite ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất cơ học của vật liệu, cụ thể là làm

giảm độ bền kéo nhưng lại có xu hướng làm tăng độ cứng và độ bền uốn. Đặc biệt ở hàm lượng cao (LB70), sự xuất hiện của các kết tụ dẫn đến khả năng phân tán kém và tạo ra các vi khuyết tật, đây chính là nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm các tính chất cơ lý quan trọng cũng như làm tăng khả năng hấp thụ nước của vật liệu.

3.2.3. Đặc trưng lý hóa, cấu trúc

3.2.3.1. Nhiễu xạ tia X

Để đánh giá sự thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu composite theo hàm lượng than sinh học, phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) đã được thực hiện. Kết quả được trình bày trong Hình 3.5.



Hình 3.5. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của PP, than sinh học và vật liệu composite

Kết quả cho thấy cấu trúc tinh thể của vật liệu composite có sự thay đổi rõ rệt theo tỷ lệ thành phần than sinh học (LB). Cụ thể, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của nền PP xuất hiện trong khoảng góc 2θ từ 14° đến $25,5^\circ$ và tại $42,6^\circ$. Khi hàm lượng LB tăng từ 10-70% khối lượng, cường độ các đỉnh này có xu hướng giảm do sự suy giảm phần khối lượng của pha polymer trong hệ composite.

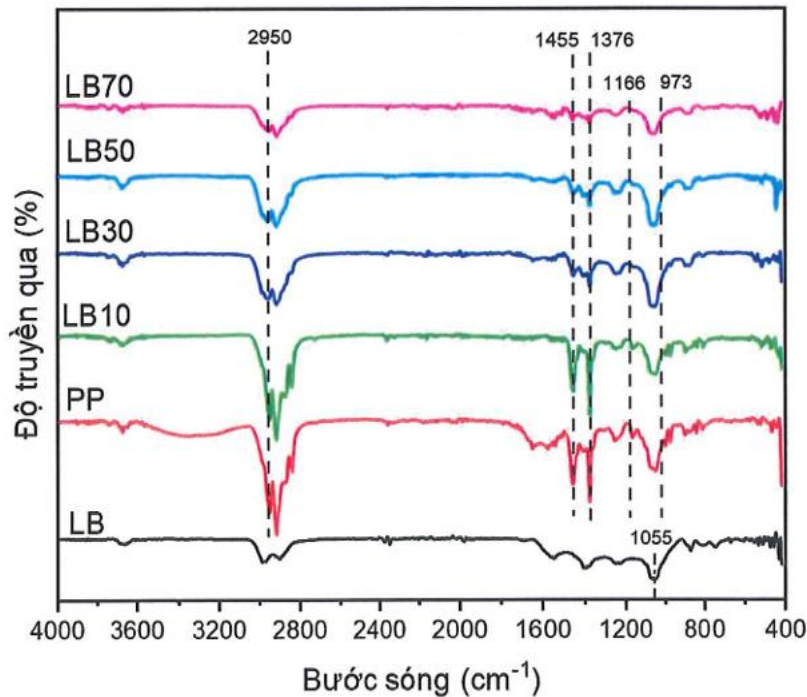
Ngược lại, cường độ các đỉnh đặc trưng của LB tại $2\theta = 29,3^\circ$ và 41° tăng lên đáng kể, điều này phản ánh sự gia tăng hàm lượng pha gia cường carbon trong cấu trúc vật liệu [49].

3.2.3.2. Phổ hồng ngoại FTIR

Để xác định các nhóm chức đặc trưng trong vật liệu, phép phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) đã được thực hiện. Kết quả được trình bày trong Hình 3.6.

Kết quả cho thấy, các dao động của nhóm $-CH_2$ và $-CH_3$ (tại các số sóng 2950, 2906 cm^{-1} , 1376 và 1451 cm^{-1}), vốn là các dao động đặc trưng của polypropylene [50], có xu hướng giảm dần khi hàm lượng LB tăng từ 10% đến 70%. Đỉnh hấp thụ tại 2836 cm^{-1} trên phổ của PP cũng cho thấy sự hiện diện của pha polymer này trong composite giảm tương ứng với sự giảm nồng độ của nó. Các đỉnh đặc trưng của biochar được quan sát rõ trong các mẫu composite, xác nhận sự tích hợp thành công của pha than sinh học vào cấu trúc vật liệu. Do biochar có hàm lượng nhóm chức bề mặt thấp, các nhóm chức quan sát được trong composite chủ yếu có nguồn gốc từ PP. Không ghi nhận sự dịch chuyển vị trí các đỉnh trong các mẫu composite chứa biochar, cho thấy không xảy ra phản ứng hóa học giữa biochar và PP.

Cường độ các đỉnh, đặc biệt tại 1376 và 1455 cm^{-1} , giảm dần khi hàm lượng biochar trong composite tăng lên. Điều này được giải thích là do sự giảm phân đoạn khối lượng của PP tương ứng với sự gia tăng hàm lượng biochar trong hệ vật liệu [51].

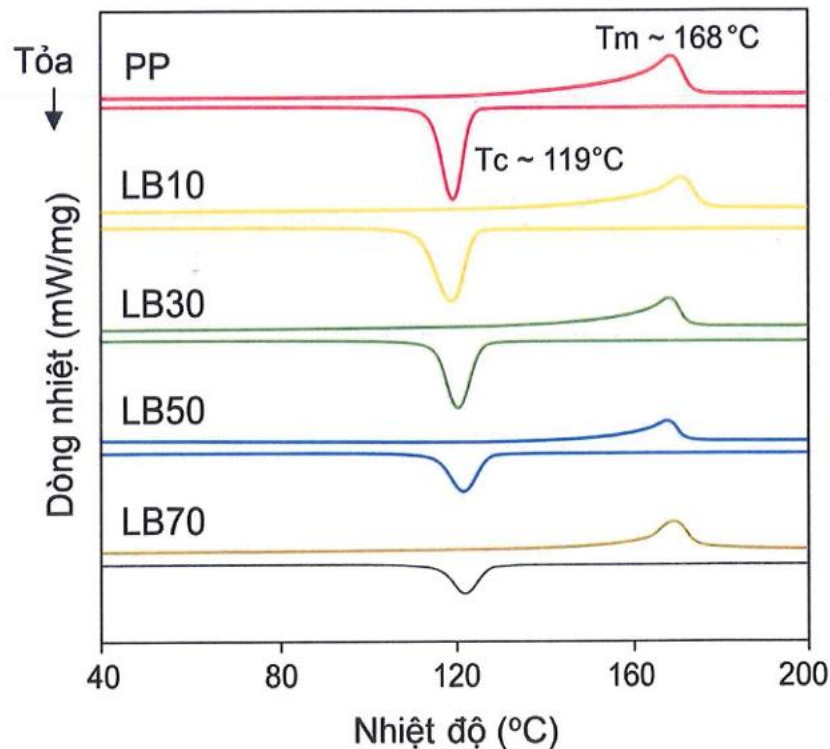


Hình 3.6. Phổ hồng ngoại của PP, LB và vật liệu composite

3.2.3.3. Phân tích nhiệt quét vi sai

Để đánh giá độ bền nhiệt và động học kết tinh của vật liệu composite, phép phân tích quét nhiệt vi sai (DSC) đã được thực hiện. Kết quả được trình bày trong Hình 3.7 và Bảng 3.5.

Kết quả phân tích cho thấy, đường cong DSC của mẫu PP xuất hiện đỉnh thu nhiệt đặc trưng cho quá trình nóng chảy T_m tại khoảng 180°C và đỉnh tỏa nhiệt đặc trưng cho quá trình kết tinh (T_c) tại khoảng 119°C (Bảng 3.5). Trong khi đó, kết quả DSC của than sinh học (LB) không xuất hiện bất kỳ đỉnh kết tinh hay nóng chảy nào. Sự dịch chuyển của T_c trong các mẫu composite cho thấy mức tăng nhẹ từ $1-2^\circ\text{C}$ đối với các mẫu có hàm lượng LB trên 10% khối lượng, đạt $122,57^\circ\text{C}$ ở mẫu LB50 và $121,4^\circ\text{C}$ ở mẫu LB70. Đáng chú ý hơn, nhiệt độ bắt đầu kết tinh ($T_{c, \text{onset}}$) của PP (khoảng 110°C) đã dịch chuyển dần về phía nhiệt độ cao hơn ($115-117^\circ\text{C}$) khi hàm lượng than tăng từ LB30 đến LB70.



Hình 3.7. Đường phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) của PP, than xơ mướp và vật liệu composite

Với 10% khối lượng than sinh học, nhiệt dung kết tinh (ΔH_c) của mẫu LB10 ($84,88 \text{ J/g}$) gần tương đương với giá trị của PP tái chế ($89,75 \text{ J/g}$). Tuy nhiên, lượng nhiệt tỏa ra trong quá trình kết tinh giảm mạnh khi tiếp tục tăng hàm lượng LB lên 30% ($61,35 \text{ J/g}$), 50% ($43,67 \text{ J/g}$) và 70% ($26,43 \text{ J/g}$) (Bảng

3.4). Sự sụt giảm này là hệ quả tất yếu của việc giảm phần khối lượng của polymer PP có khả năng kết tinh trong các mẫu composite có hàm lượng chất độn cao. Các mảnh vụn than sinh học (LB) có thể đóng vai trò như một tác nhân tạo nhân dị thể hiệu quả, thúc đẩy quá trình hình thành tinh thể trong giai đoạn làm nguội. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây về composite nền PP gia cường bằng các loại than sinh học khác như than từ phế phẩm cây cọ (hàm lượng 5-20%) [52] và than từ rác thải bao bì (hàm lượng 1-10%) [53].

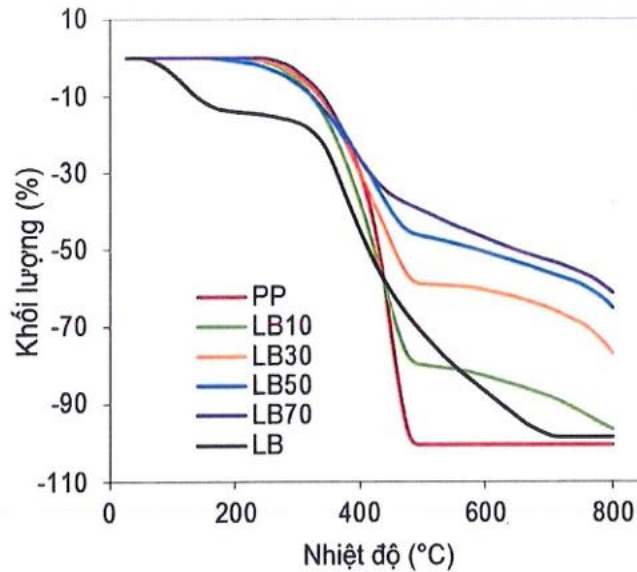
Độ kết tinh (χ_c) giảm nhẹ từ 40,63% đối với PP xuống 40,91% ở mẫu LB10 và giảm mạnh xuống còn 34,94% đối với LB30, 28,93% đối với LB50 và 30,94% đối với LB70. Độ kết tinh bị sụt giảm do hàm lượng than sinh học cao và sự phân tán không đồng đều, dẫn đến các khuyết tật trong cấu trúc tinh thể.

Bảng 3.5. Kết quả phân tích nhiệt của mẫu PP và các mẫu composite LB10, LB30, LB50, LB70

Mẫu	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
PP	119.57 ± 0.51	89.75 ± 4.89	166.43 ± 1.33	85.34 ± 6.39	40.63
LB10	119.27 ± 0.21	84.88 ± 4.24	167.23 ± 2.85	73.9 ± 2.94	40.91
LB30	120.77 ± 0.15	61.35 ± 2.11	166.2 ± 2.09	54.52 ± 1.12	34.94
LB50	122.57 ± 1.45	43.67 ± 4.24	165.9 ± 0.69	42.97 ± 8.19	28.93
LB70	121.4 ± 0.26	26.43 ± 1.97	166.9 ± 1.71	42.52 ± 13.25	30.94

3.2.3.3. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Phép phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) đánh giá đặc tính phân hủy nhiệt của vật liệu, được trình bày trong Hình 3.8 và Bảng 3.6.



Hình 3.8. Đường phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của PP, than xơ mướp và vật liệu composite

Kết quả cho thấy, giản đồ TGA của PP, than sinh học xơ mướp (LB) và các composite LB/PP thể hiện các đặc tính phân hủy riêng biệt, phản ánh sự khác biệt về bản chất hóa học giữa nền polymer và chất độn carbon. Cụ thể, PP thể hiện quá trình phân hủy một giai đoạn với nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_{onset}) khoảng 425°C và nhiệt độ phân hủy cực đại T_{max} gần 450°C, hầu như không để lại tro sau khi gia nhiệt đến 800°C. Ngược lại, LB trải qua quá trình phân hủy đa giai đoạn, với T_{onset} ban đầu khoảng 210-230°C, sau đó là sự sụt giảm khối lượng dần dần kéo dài đến 700°C. Đây là đặc trưng cho sự phân hủy tuần tự của các cấu trúc có nguồn gốc từ hemicellulose, cellulose và lignin.

Bảng 3.6. Khối lượng cặn dư tại 800°C của PP và các mẫu composite rPP/LB

Mẫu	Hàm lượng than xơ mướp (%wt)	Cặn dư tại 800°C (%)
PP	0	0,04
LB10	10	3,95
LB30	30	23,52
LB50	50	35,21
LB70	70	39,04

Việc đưa LB vào nền PP tạo ra các đường cong phân hủy composite kết hợp đặc tính của cả hai thành phần. Tất cả các mẫu composite vẫn giữ được

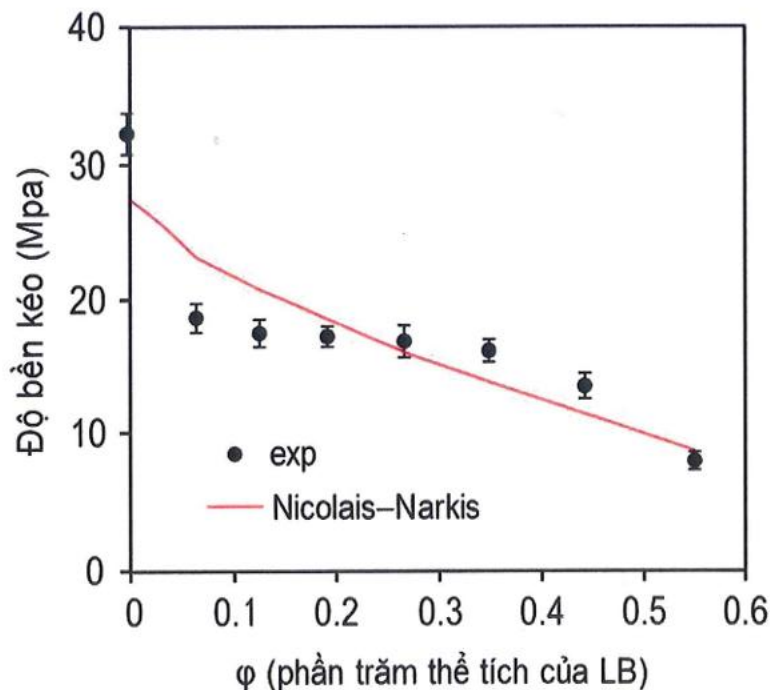
đỉnh phân hủy chính của PP tại khoảng 450°C, trong khi xuất hiện sự sụt giảm khối lượng bổ sung ở nhiệt độ thấp hơn.

Giá trị T_{onset} của các mẫu chứa LB giảm dần khi hàm lượng chất độn tăng lên, cụ thể là: 410-420°C (LB10), 395-405°C (LB30), 380-395°C (LB50) và 350-380°C (LB70). Điều này cho thấy tầm ảnh hưởng ngày càng tăng của thành phần LB. Tương ứng, lượng cặn dư tăng từ mức gần bằng 0 ở PP lên khoảng 3,95%, 23,52%, 35,21% và 39,04% lần lượt cho các mẫu LB10, LB30, LB50 và LB70 (Bảng 3.6). Sự mở rộng vùng phân hủy ở các mẫu composite có hàm lượng LB $\geq 30\%$ khối lượng có thể do các con đường phân hủy ngày càng phức tạp liên quan đến tương tác giữa nền và chất độn [54]. Ở hàm lượng LB cao hơn, các đường dịch chuyển theo xu hướng đặc trưng, và LB làm tăng độ bền nhiệt trên 500°C nhờ cấu trúc carbon.

3.2.4. Tính chất cơ lý

3.2.4.1. Độ bền kéo

Để đánh giá tính chất cơ học của vật liệu, các mẫu PP và composite LB/PP đã được tiến hành thử nghiệm kéo. Kết quả được trình bày trong Hình 3.9.



Hình 3.9. Độ bền kéo của PP và vật liệu composite

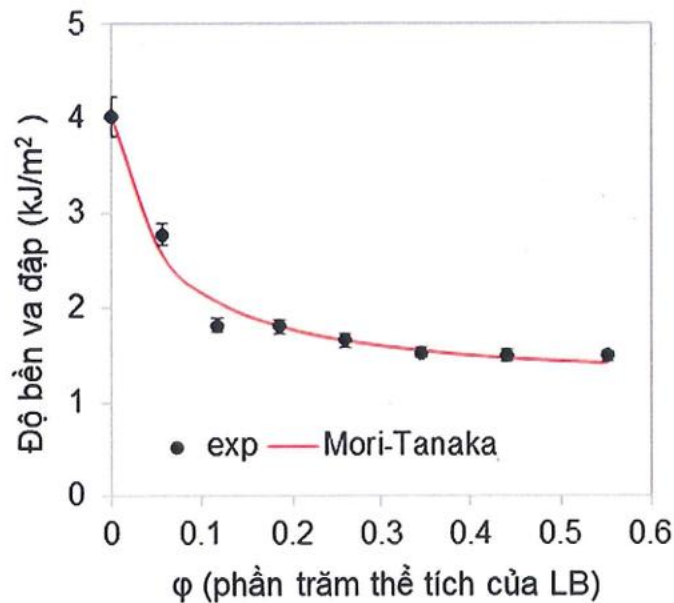
PP đóng vai trò là mẫu đối chứng, thể hiện độ bền kéo cao nhất đạt 32,62 ± 1,40 MPa. Tuy nhiên, việc bổ sung than sinh học xơ mướp vào các mẫu composite đã dẫn đến sự sụt giảm độ bền kéo (Hình 3.8). Cụ thể, độ bền kéo giảm đột ngột từ ~32,62 ± 1,40 MPa của mẫu PP xuống 18,51 ± 0,80 MPa trong

mẫu LB10, sau đó giảm nhẹ cho đến khi hàm lượng LB đạt 50% khối lượng ($16,07 \pm 0,50$ MPa). Kể từ đó, độ bền kéo giảm mạnh xuống còn $13,26 \pm 0,60$ và $8,17$ đối với các mẫu LB60 và LB70.

Đáng chú ý, đường cong biến thiên độ bền kéo cho thấy một vùng tương đối ổn định trong khoảng 10-50% LB, trong đó giá trị cơ tính chỉ dao động nhẹ quanh mức 16-18 MPa. Tương tác liên diện yếu giữa LB và nền PP góp phần làm giảm độ bền kéo, do lực bám dính giữa chất độn carbon và polymer chưa đủ mạnh để truyền tải ứng suất hiệu quả. Việc tăng hàm lượng LB vượt quá 50% có thể làm suy giảm các vùng vô định hình của PP, dẫn đến sự sụt giảm độ bền kéo [51], điều này tương ứng với hình ảnh cấu trúc bề mặt quan sát được ở Hình 3.3. Ngoài ra, tương tác bề mặt kém giữa LB và PP cũng là nguyên nhân gây ra sự sụt giảm độ bền kéo do lực liên kết giữa chất độn than sinh học và nền nhựa bị suy yếu [55].

3.2.4.2. Độ bền va đập

Để đánh giá khả năng chịu va đập của vật liệu, phép thử độ bền va đập được tiến hành trên các mẫu PP và composite LB/PP. Kết quả được trình bày trong Hình 3.10.



Hình 3.10. Độ bền va đập (kJ/m^2) của PP và vật liệu composite

Kết quả cho thấy, PP thể hiện khả năng kháng va đập cao nhất, đạt $4,02 \pm 0,21$ kJ/m^2 , tiếp theo là mẫu composite LB10 (10% khối lượng LB) với giá trị $2,78 \pm 0,11$ kJ/m^2 . Tuy nhiên, khi hàm lượng LB tăng từ 20% đến 70% khối lượng, độ bền va đập giảm mạnh xuống mức chỉ còn khoảng một nửa so với

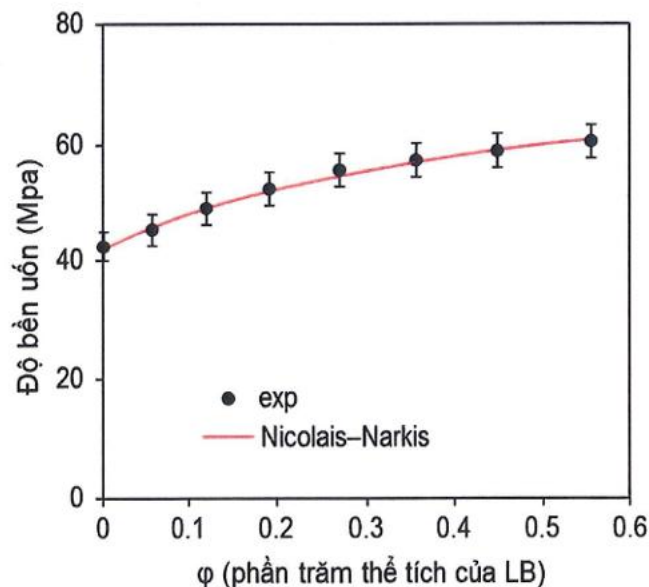
PP, dao động từ $1,82 \pm 0,08$ đến $1,48 \pm 0,05$ kJ/m². Xu hướng suy giảm này phản ánh rõ sự thay đổi trong cấu trúc hình thái và mức độ kết tinh của vật liệu, phù hợp với các phân tích đã trình bày trước đó. Mẫu LB10 vẫn duy trì được phần nào các vùng vô định hình của nền PP, nhờ đó giữ lại một phần khả năng hấp thụ năng lượng va đập đặc trưng của polymer nền.

Trong khi đó, ở hàm lượng LB cao, sự hình thành các cụm kết tụ cùng với sự thiếu hụt pha nhựa bao quanh đã tạo ra các khuyết tật cấu trúc. Khi chịu tải va đập, các vết nứt dễ dàng lan truyền qua các vùng yếu này mà không gặp cơ chế cản trở hiệu quả từ pha polymer.

Do đó, mặc dù việc bổ sung LB có thể cải thiện độ cứng và độ bền uốn của vật liệu, nhưng sự suy giảm độ bền va đập là hệ quả tất yếu khi tăng hàm lượng pha rắn trong hệ polymer bán tinh thể.

3.2.4.3. Độ bền uốn và môđun uốn

Tính chất chịu uốn của vật liệu, được đặc trưng bởi độ bền uốn và môđun uốn đã được khảo sát trên các mẫu PP và composite LB/PP. Kết quả được trình bày trong Hình 3.11 và Hình 3.12. Độ bền uốn của các mẫu composite cho thấy sự cải thiện đáng kể so với mẫu PP tái chế (Hình 3.11).

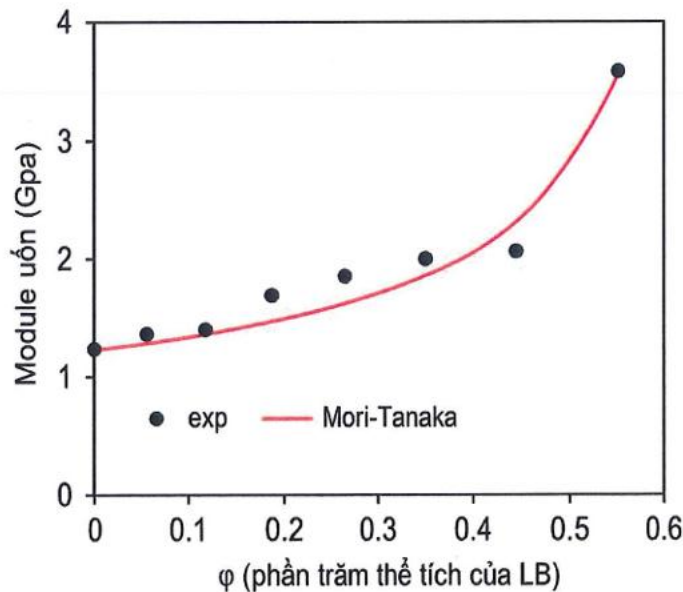


Hình 3.11. Độ bền uốn của PP và vật liệu polyme composite

Độ bền uốn phản ánh khả năng chịu tải của vật liệu cho đến giới hạn gãy vỡ, điều này phụ thuộc chặt chẽ vào lực liên kết giữa các thành phần trong composite. Giá trị này tăng tuyến tính từ $42,36 \pm 1,80$ MPa của PP lên $55,89 \pm 2,40$ MPa ở mẫu LB40. Khi tiếp tục tăng hàm lượng LB từ 50% đến 70% khối lượng, độ bền uốn chỉ tăng nhẹ, lần lượt từ $57,45 \pm 2,40$ đến $59,12 \pm 3$ MPa.

Nhìn chung, độ bền uốn của các composite tăng gần như tuyến tính theo hàm lượng LB, dù tương tác hóa học giữa PP và than sinh học bị hạn chế. Hiện tượng này có thể được quy cho các yếu tố như sự phân tán của hạt than, khả năng thấm ướt chất độn của polymer và sự thâm nhập của nhựa vào cấu trúc xốp của than sinh học [56]. Diện tích bề mặt lớn của LB thúc đẩy quá trình khóa cơ học và truyền ứng suất, cho phép chất độn gia cường hiệu quả cho nền polymer [56, 57].

Tuy nhiên, kết quả trong hình 3.12 cho thấy môđun uốn của vật liệu lại thể hiện một xu hướng biến đổi khác biệt khá rõ rệt. Cụ thể, giá trị môđun uốn tăng dần một cách tương đối tuyến tính khi hàm lượng LB tăng, từ mức 1,26 GPa đối với mẫu PP thuần túy lên 1,96 GPa ở mẫu LB60 (tương ứng 60% khối lượng LB). Đáng chú ý, khi tiếp tục tăng hàm lượng LB lên 70%, giá trị môđun uốn không chỉ tiếp tục tăng mà còn có sự gia tăng đột biến, đạt tới 3,52 GPa ở mẫu LB70.



Hình 3.12. Môđun uốn của PP và vật liệu polyme composite

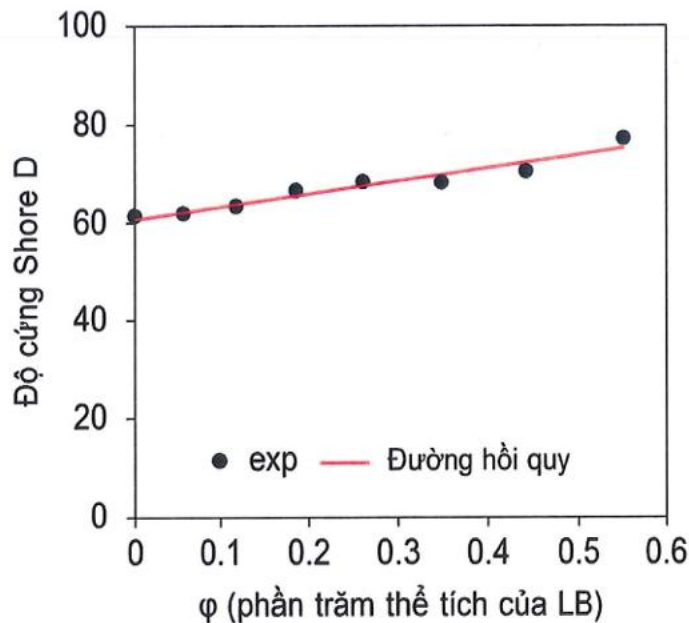
Môđun uốn là đại lượng đặc trưng cho khả năng chống lại biến dạng đàn hồi của vật liệu dưới tác dụng của tải trọng uốn. Do đó, sự gia tăng đáng kể của môđun uốn ở mẫu LB70 cho thấy vật liệu ở hàm lượng LB cao có độ cứng vượt trội và khả năng chịu biến dạng tốt hơn hẳn so với các mẫu còn lại. Điều này chứng tỏ vai trò gia cường mạnh mẽ của LB khi đạt đến một ngưỡng hàm lượng nhất định. Kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với các phân tích đã trình bày trước đó, trong đó việc giảm dần các vùng vô định hình của nền polymer dẫn đến sự suy giảm tính mềm dẻo và tăng độ cứng của hệ composite. Đồng thời,

sự hình thành mạng lưới liên kết chặt chẽ hơn giữa các pha ở hàm lượng LB cao cũng góp phần hạn chế sự biến dạng của vật liệu dưới tác động cơ học.

Các nghiên cứu khác cũng đã ghi nhận sự cải thiện tương tự về tính chất uốn khi gia cường bằng biochar. Cụ thể, nghiên cứu của Das và cộng sự đã chỉ ra rằng việc bổ sung thêm 24% khối lượng biochar giúp nâng cao đáng kể độ bền kéo, độ bền uốn cũng như môđun của vật liệu composite; hiện tượng này được giải thích là do bản chất giòn đặc trưng của biochar [58]. Bên cạnh đó, nghiên cứu của Balasuriya và cộng sự cũng cho thấy hàm lượng hạt thêm vào composite có tác động tích cực đến môđun uốn. Tuy nhiên, giá trị môđun uốn tối đa có thể đạt được còn phụ thuộc chặt chẽ vào quy trình chế tạo và đặc tính dòng chảy của nền polypropylene [59].

3.2.4.4. Độ cứng Shore D

Độ cứng Shore D phản ánh độ cứng bề mặt của vật liệu với thang đo từ 0-100. Kết quả đo độ cứng của PP và vật liệu composite được trình bày trong Hình 3.13.



Hình 3.13. Độ cứng Shore D của PP và vật liệu polyme composite

Kết quả cho thấy độ cứng bề mặt tăng dần từ $62 \pm 2,10$ ở mẫu PP lên $77,33 \pm 1,60$ ở mẫu LB70 (Hình 3.12). Việc tăng tỷ lệ khối lượng LB trong composite dẫn đến sự gia tăng tương ứng về độ cứng bề mặt. Kết quả đo độ cứng cho thấy việc đưa than sinh học vào đã làm tăng đáng kể độ cứng Shore D của vật liệu composite so với nhựa rPP. Sự gia tăng độ cứng này tỷ lệ thuận với hàm lượng than sinh học do sự hiện diện của các hạt than đã làm tăng độ cứng của cấu trúc

composite [57]. Ở hàm lượng LB thấp (chỉ 10% khối lượng), ảnh hưởng của chất lượng than sinh học lên độ cứng của composite chưa được thể hiện rõ nét. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng LB, hiệu quả cải thiện độ cứng trở nên rõ rệt hơn hẳn so với mẫu LB10.

Bên cạnh đó, than sinh học được nhiệt phân ở 500°C cho thấy ưu thế vượt trội trong việc nâng cao độ cứng của vật liệu. Ở nhiệt độ nhiệt phân cao hơn, hàm lượng carbon tăng lên trong khi các thành phần dễ bay hơi giảm đi, tạo ra các hạt than sinh học có độ cứng cao hơn. Việc bổ sung các hạt cứng này vào nền PP giúp composite tăng khả năng chịu biến dạng. Sự cải thiện độ cứng này có được là nhờ đồng thời hai yếu tố: bản chất hạt than cứng hơn khi được xử lý ở nhiệt độ cao và sự thu hẹp khoảng cách giữa các hạt khi nồng độ của chúng trong nền nhựa tăng lên. Kết quả là mẫu composite LB70 đạt giá trị độ cứng shore D cao nhất, do sở hữu hàm lượng than lớn nhất và thành phần than này được chế tạo tại nhiệt độ nhiệt phân cao nhất trong số các mẫu nghiên cứu.

3.2.4.5. Mô hình hồi quy và cơ chế gia cường

Bên cạnh các kết quả thực nghiệm, các mô hình cơ học của vật liệu composite cũng đã được sử dụng nhằm làm rõ cơ chế gia cường. Phần khối lượng của LB trong composite được quy đổi tương ứng sang phần thể tích. Độ bền kéo và độ bền uốn được phân tích thông qua mô hình Nicolais-Narkis, vốn phù hợp với các hệ composite có độ bám dính liên diện kém [60] (Hình 3.9, 3.11).

Kết quả phân tích cho thấy, mô hình Nicolais-Narkis mô tả tốt dữ liệu thực nghiệm thông qua mối quan hệ phi tuyến dạng lũy thừa 2/3 đối với độ bền kéo. Trong khi đó, độ cứng của các mẫu composite thể hiện mối tương quan tuyến tính với thể tích của LB (Hình 3.13). Các thông số hồi quy thu được gồm $\sigma_m = 32,6 \text{ MPa}$, $k = 1,27$ và $R^2 = 0,98$.

Giá trị $k \approx 1.27$ thu được rất gần với giá trị lý thuyết là 1,21 cho thấy hiệu quả truyền ứng suất thấp và lực bám dính yếu giữa thành phần than sinh học từ xơ mướp và nền polypropylene tái chế [61]. Hành vi này là đặc trưng cho các hệ polymer độn hạt không qua biến tính bề mặt; khi đó, sự tập trung ứng suất xung quanh các hạt độn cứng sẽ thúc đẩy quá trình hình thành vết nứt sớm và gây ra hiện tượng tách lớp giữa nền và hạt dưới tác động của tải trọng kéo.

Mặt khác, mô hình Mori-Tanaka (M-T) cho thấy sự phù hợp tốt với dữ liệu môđun uốn (Hình 3.12) và độ bền va đập (Hình 3.10), với hệ số tương quan

$R^2 \approx 0,95$, phù hợp với các hệ composite gia cường hạt [62]. Độ phù hợp của mô hình này cho thấy các composite tuân theo hành vi của các composite hạt liên kết kém trong nền polymer. Ở các phần thể tích thấp đến trung bình ($\varphi = 0-0.35$), môđun uốn tăng dần, điều này là hợp lý khi các chất độn biochar có thể được phân tán gián đoạn trong nền PP tái chế. Độ bám dính liên pha ở mức trung bình giữa hai pha, cùng với khả năng tồn tại các vi lỗ rỗng hình thành trong quá trình trộn hoặc gia công, có thể làm giảm hiệu quả gia cường và hạn chế sự tăng độ cứng.

Khi hàm lượng chất độn tăng cao ($\varphi = 0.55$), môđun uốn tăng mạnh lên 3,52 GPa. Sự gia tăng đáng kể này có thể là do sự xuất hiện của hiện tượng thấm qua hoặc sự hình thành mạng chịu tải giữa các hạt biochar. Khi mạng liên kết này được thiết lập, composite chuyển từ cơ chế truyền tải lực do nền chi phối sang do chất độn chi phối, dẫn đến sự cải thiện đáng kể về độ cứng.

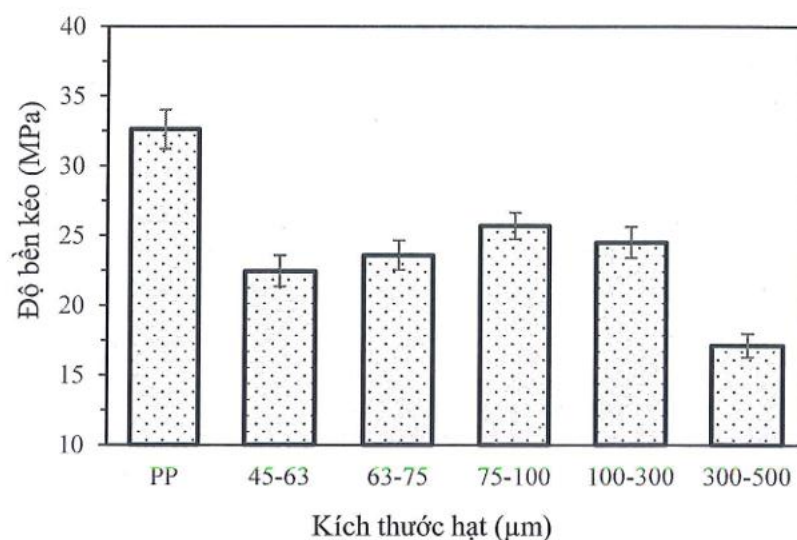
Nhìn chung, sự cải thiện rõ rệt của cả độ bền uốn và môđun uốn bắt nguồn từ các cơ chế gia cường hiệu quả. Độ cứng cao của các hạt biochar cho phép chúng chịu tải bên ngoài và hạn chế biến dạng quy mô lớn của nền PP. Ngoài ra, diện tích bề mặt lớn của biochar có thể thúc đẩy sự khóa cơ học rộng rãi với polymer, đảm bảo truyền ứng suất hiệu quả ngay cả khi độ bám dính hóa học bị hạn chế. Kết quả DSC còn chỉ ra rằng LB đóng vai trò là tác nhân tạo mầm, làm tăng độ kết tinh và hạn chế chuyển động chuỗi tại bề mặt phân cách. Cả hai yếu tố này đều góp phần vào độ cứng và độ rắn tổng thể của composite.

Tuy nhiên, ái lực hóa học yếu giữa nền PP không phân cực và LB có tính phân cực một phần làm giảm hiệu quả truyền ứng suất liên pha. Ở hàm lượng chất độn cao, diện tích bề mặt tăng của LB làm tăng tương tác hạt-hạt so với liên kết hạt-nền, thể hiện qua kích thước hạt hiệu dụng nhỏ hơn. Sự phân tán kém này, kết hợp với độ bám dính yếu, dẫn đến sự hình thành vi khuyết tật và lỗ rỗng tại bề mặt phân cách, đóng vai trò là điểm tập trung ứng suất làm giảm đáng kể độ bền kéo và độ bền va đập. Hơn nữa, hàm lượng LB quá cao làm giảm tỷ lệ vùng vô định hình, dẻo trong PP, từ đó làm tăng tính giòn và giảm mạnh khả năng chịu va đập, phù hợp với những thay đổi hình thái bề mặt quan sát được.

3.2.4.6. Ảnh hưởng của kích thước hạt

Để đánh giá ảnh hưởng của kích thước hạt LB đến tính chất cơ học của composite, các mẫu composite chứa 20% khối lượng LB trong nền

polypropylene đã được sử dụng (LB20). Các hạt LB được nghiền và phân loại bằng rây như sau (S1): 45-63 μm (Mesh 230-325), (S2): 63-75 μm (Mesh 200-230), (S3): 75-100 μm (Mesh 140-200), (S4): 100-300 μm (Mesh 50-140), (S5): 300-500 μm (Mesh 35-50). Ảnh hưởng của kích thước hạt LB đến tính chất cơ học của vật liệu được trình bày trong Hình 3.14.



Hình 3.14. Độ bền kéo của các mẫu polyme composite PP với kích thước hạt than sinh học khác nhau

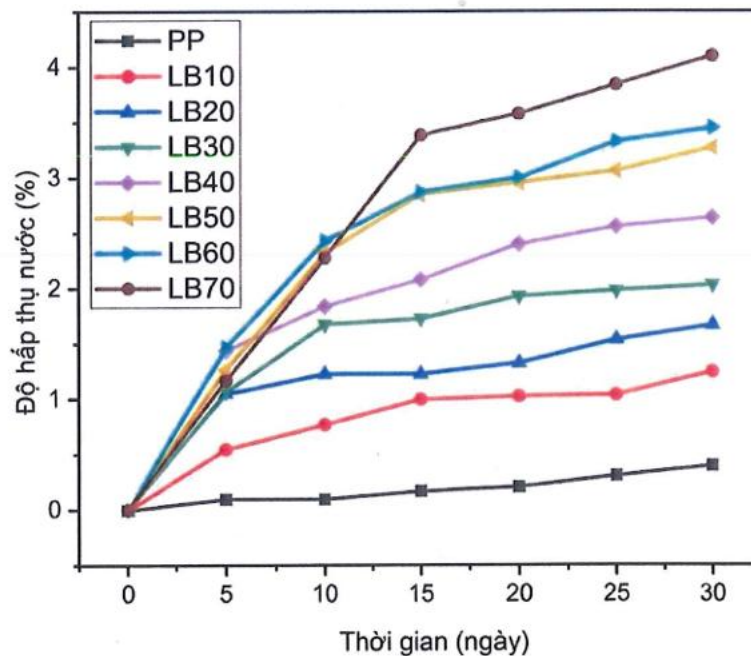
Kích thước hạt trong khoảng 45 đến 300 μm cho thấy độ bền kéo của vật liệu tương đối ổn định, nhưng thấp hơn khoảng 1,5 lần so với PP (Hình 3.13). Đáng chú ý, độ bền kéo cao nhất đạt được ở kích thước LB 75-100 μm ($25,71 \pm 0,95$ MPa). Độ bền kéo thấp nhất xuất hiện ở kích thước hạt LB 300-500 μm . Kích thước hạt lớn có thể gây phân tán không đồng đều trong nền PP, dẫn đến phân bố lực không đều và làm giảm độ bền kéo. Biochar với kích thước hạt nhỏ hơn, như 45-63 μm , cũng cho hiệu suất chưa tối ưu với độ bền kéo $22,47 \pm 1,12$ MPa, có thể do hiện tượng kết tụ và độ nhớt tăng trong quá trình gia công, cản trở truyền ứng suất.

Sự thay đổi độ bền kéo của các mẫu này phụ thuộc vào sự cân bằng giữa độ phân tán, độ bám dính liên pha và hiệu quả truyền ứng suất [63]. Trên thực tế, các hạt LB nhỏ (45-63 μm) cung cấp diện tích bề mặt lớn. Năng lượng bề mặt cao của chúng có thể dẫn đến sự kết tụ trong quá trình trộn nóng chảy. Các khối kết tụ này hoạt động như các vi khuyết tật và làm tăng độ nhớt của composite, từ đó làm giảm tính đồng nhất của sự phân bố chất độn và cản trở quá trình làm ướt của chất nền PP. Trong khi đó, các hạt kích thước trung gian

(63-75 μm , 75-100 μm và 100-300 μm) có thể đạt được sự phân tán tốt, diện tích bề mặt đủ cho sự liên kết cơ học, và xu hướng kết tụ thấp hơn. Bề mặt xốp của biochar tăng cường sự neo giữ vật lý với PP, cải thiện khả năng truyền tải tải trọng mặc dù liên kết hóa học yếu. Các hạt lớn (300-500 μm) phân bố không đồng đều và tạo ra các điểm tập trung ứng suất do sự không tương thích về độ cứng giữa chất độn cứng và chất nền PP dẻo. Chúng cũng có thể tạo ra các lỗ rỗng hoặc vi nứt tại bề mặt tiếp xúc.

3.2.5. Độ hấp thụ nước

Để đánh giá khả năng hấp thụ nước và độ ổn định kích thước của vật liệu, các mẫu PP và composite LB/PP (LB10-LB70) đã được tiến hành thử nghiệm ngâm nước. Kết quả được trình bày trong Hình 3.15.



Hình 3.15. Độ hấp thụ nước của PP và polyme composite

Độ ổn định kích thước của vật liệu phản ánh khả năng duy trì hình dạng, thể tích và tính toàn vẹn cơ học khi tiếp xúc với hơi ẩm. Tỷ lệ hấp thụ nước cao có thể dẫn đến hiện tượng trương nở, mềm hóa và cuối cùng là sự phân hủy cấu trúc của vật liệu composite, đặc biệt là trong các ứng dụng ngoài trời hoặc môi trường có độ ẩm cao [64]. Do đó, việc hiểu rõ động học hấp thụ nước là yếu tố thiết yếu để dự đoán hiệu suất làm việc dài hạn của các vật liệu composite gia cường bằng than sinh học. Polypropylene có độ hấp thụ nước thấp, dưới 0,5%. Tuy nhiên, độ hấp thụ nước của vật liệu tăng dần theo tỷ lệ phần trăm khối lượng của LB (Hình 3.14). Độ dốc của đường cong hấp thụ nước ở các mẫu

composite khá tương đồng, với sự gia tăng nhanh chóng trong 15 ngày đầu tiên, sau đó tốc độ này chậm lại trong 15 ngày tiếp theo. Đối với các composite có hàm lượng LB dưới 30% khối lượng, độ hấp thụ nước duy trì ở mức dưới 2% sau 30 ngày, cho thấy độ ổn định của vật liệu phù hợp để làm vật liệu cấu trúc ngoài trời. Ngược lại, các mẫu có hàm lượng LB vượt quá 50% khối lượng có độ hấp thụ nước trên 2% và tiếp tục tăng sau 30 ngày, điều này hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu trong các lĩnh vực đòi hỏi độ ổn định cao.

Mặc dù đã trải qua quá trình trộn nóng chảy, sự tương thích hóa học thấp giữa nền PP không phân cực và chất độn LB có tính phân cực một phần dẫn đến khả năng bao phủ và bám dính kém. Liên diện không tối ưu này tạo ra các vi khuyết tật, lỗ xốp và các khe hở, đóng vai trò như các kênh dẫn cho phép hơi ẩm từ môi trường thâm nhập sâu vào cấu trúc của vật liệu composite [64, 65]. Bản thân than sinh học, do có nguồn gốc từ các vật liệu lignocellulose, sở hữu cấu trúc xốp đặc trưng. Ngay cả khi than sinh học thể hiện tính kỵ nước trên bề mặt, diện tích bề mặt nội tại khổng lồ và hệ thống lỗ xốp dày đặc của nó vẫn tạo ra vô số vị trí cho các phân tử nước ngưng tụ và lưu giữ vật lý. Chính điều này đã góp phần trực tiếp vào việc gia tăng tổng khối lượng nước hấp thụ của vật liệu polyme composite.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

I. Kết luận

Sau quá trình nghiên cứu thực nghiệm về việc chế tạo và đánh giá tính chất của vật liệu composite trên cơ sở nhựa PP tái chế và than sinh học từ xơ mướp (LB), luận văn rút ra các kết luận chính sau:

1. Về nghiên cứu chế tạo than sinh học

- Xác định được nhiệt độ nhiệt phân phù hợp của than sinh học trong phạm vi khảo sát là 500°C. Tại mức nhiệt độ này, than sinh học đạt các chỉ số lý hóa tốt nhất: hàm lượng carbon đạt 86,7%, diện tích bề mặt riêng 2,8949 m²/g và tỷ lệ mol O/C chỉ còn 0,083. Than sinh học sau khi xử lý nghiền và rây phân loại đã thu được các hạt có cấu trúc mảnh vụn, kỵ nước, đáp ứng tiêu chuẩn quốc tế về vật liệu biochar.

2. Ảnh hưởng của tỷ lệ than sinh học đến tính chất composite

- Đã chế tạo thành công vật liệu composite bền vững bằng phương pháp trộn nóng chảy, nâng cao hiệu quả hai nguồn phế thải là nhựa PP tái chế và phụ phẩm nông nghiệp xơ mướp.

- Than sinh học LB đóng vai trò là tác nhân tạo mầm dị thể, làm tăng nhiệt độ kết tinh (T_c) của composite thêm từ 1-2°C và dịch chuyển nhiệt độ bắt đầu kết tinh ($T_{c,onset}$) từ 110°C lên vùng 115-117°C

- Độ bền nhiệt của composite được cải thiện rõ rệt: lượng cặn dư tại 800°C tăng từ 0,04% (rPP) lên 39,04% tương ứng với hàm lượng 70% LB.

- Bổ sung LB giúp cải thiện đáng kể độ bền uốn (từ 42,36 MPa lên 59,12 MPa), môđun uốn (từ 1,26 GPa lên 3,52 GPa) và độ cứng Shore D (từ 62 lên 77,33).

- Độ hấp thụ nước tăng tỷ lệ thuận với hàm lượng LB do sự xuất hiện của các vi khuyết tật tại giao diện. Với hàm lượng LB < 30%, vật liệu duy trì độ hấp thụ nước thấp (< 2%), đảm bảo độ ổn định kích thước cho các ứng dụng bán cấu trúc hoặc ngoài trời.

3. Ảnh hưởng của kích thước hạt

Trong các dải kích thước khảo sát, kích thước hạt 75-100 μm (tại hàm lượng 20% khối lượng) cho giá trị độ bền kéo cao nhất, đạt 25,71 MPa.

II. Kiến nghị

- Một số công việc cần tiếp tục nghiên cứu trong thời gian tới là sử dụng các chất trợ tương hợp như Polypropylene ghép Maleic Anhydride (MAPP) hoặc áp dụng các phương pháp biến tính bề mặt than sinh học (bằng tác nhân silane, xử lý hóa học) để tăng cường lực liên kết giữa nền và chất độn, từ đó cải thiện các tính chất cơ lý của vật liệu.

- Thử nghiệm các phương pháp trộn/nghiền năng lượng cao nhằm hạn chế sự vón cục của than sinh học ở hàm lượng cao khi hàm lượng chất độn vượt quá 50% khối lượng, đồng thời khảo sát thêm các đặc tính thông minh như khả năng chống cháy hoặc hấp phụ chất ô nhiễm nhờ tận dụng cấu trúc xốp tự nhiên của vật liệu.

- Đưa vật liệu vào thử nghiệm sản xuất các sản phẩm cụ thể như tấm vách ngăn văn phòng, tấm ốp trang trí nội thất hoặc các vật dụng ngoài trời (chậu cây, ghế công viên) để đánh giá độ bền thời tiết và tính khả thi trong thực tế sản xuất

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. **Duy Duc Nguyen**, Hau Thi Nguyen, Le Anh Nguyen, and **Thanh Tung Nguyen**. "Sustainable Composites of Recycled Polypropylene and Luffa Biochar for the Reduction of Carbon Emissions." *Polymer Engineering & Science* (2026): 1-12. DOI: 10.1002/pen.70442. (SCIE, Q2, IF = 3.2, CiteScore = 5.3)

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Diniță, A., et al., *Advancements in fiber-reinforced polymer composites: a comprehensive analysis*. *Polymers*, 2023. **16**(1): p. 2.
2. Schmidt, G. and M.M. Malwitz, *Properties of polymer–nanoparticle composites*. *Current opinion in colloid & interface science*, 2003. **8**(1): p. 103-108.
3. Seymour, R.B., *Polymeric composites*. Vol. 4. 1990: VSP.
4. Enaime, G., et al., *Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: application to Indigo carmine adsorption*. *J. Mater. Environ. Sci*, 2017. **8**(11): p. 4125-4137.
5. Kabir, E., K.-H. Kim, and E.E. Kwon, *Biochar as a tool for the improvement of soil and environment*. *Frontiers in Environmental Science*, 2023. **Volume 11 - 2023**.
6. Joseph, S., *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. 2015: Routledge.
7. He, M., et al., *Waste-derived biochar for water pollution control and sustainable development*. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2022. **3**(7): p. 444-460.
8. Woolf, D., et al., *Sustainable biochar to mitigate global climate change*. *Nature Communications*, 2010. **1**(1): p. 56.
9. Shoudho, K.N., et al., *Biochar in global carbon cycle: Towards sustainable development goals*. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2024. **8**: p. 100409.
10. Enaime, G., et al., *Biochar for wastewater treatment—conversion technologies and applications*. *Applied Sciences*, 2020. **10**(10): p. 3492.
11. Ahmad, M., et al., *Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water*. *Bioresource technology*, 2012. **118**: p. 536-544.
12. Brewer, C.E., *Biochar characterization and engineering*. 2012: Iowa State University.
13. Brewer, C.E., et al., *Extent of pyrolysis impacts on fast pyrolysis biochar properties*. *Journal of environmental quality*, 2012. **41**(4): p. 1115-1122.
14. Gul, S., et al., *Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions*. *Agriculture, ecosystems & environment*, 2015. **206**: p. 46-59.

15. Ounas, A., et al., *Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis*. *Bioresource technology*, 2011. **102**(24): p. 11234-11238.
16. Greenhalf, C., et al., *A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products*. *Fuel*, 2013. **108**: p. 216-230.
17. Di Stasi, C., et al., *Physically activated wheat straw-derived biochar for biomass pyrolysis vapors upgrading with high resistance against coke deactivation*. *Fuel*, 2019. **255**: p. 115807.
18. Mamvura, T.A. and G. Danha, *Biomass torrefaction as an emerging technology to aid in energy production*. *Heliyon*, 2020. **6**(3).
19. Liu, Z., et al., *Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization*. *Fuel*, 2013. **103**: p. 943-949.
20. Román, S., et al., *Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass*. *Fuel Processing Technology*, 2012. **103**: p. 78-83.
21. Gao, Y., et al., *Syngas Production from Biomass Gasification: Influences of Feedstock Properties, Reactor Type, and Reaction Parameters*. *ACS Omega*, 2023. **8**(35): p. 31620-31631.
22. Binh, N.T., L.T.T. Hong, and T.N. Hai, *Using some bioinformatic tools to mining genes coding cellobiohydrolase from metagenome data of the bacteria surrounding white-rot fungi (*Trametes versicolor*) in Cuc Phuong National Park*. *Tạp chí Khoa học Đại học Thủ đô Hà Nội*, 2022. **62**: p. 119-126.
23. Tomassoni, F., et al., *PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED BIOCHAR OF CÁSSIA FISTULA L. LEAVES*. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, 2020. **9**: p. 800.
24. Filiciotto, L. and R. Luque, *Nanocatalysis for Green Chemistry*, in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R.A. Meyers, Editor. 2018, Springer New York: New York, NY. p. 1-28.
25. Schmidt, C., T. Krauth, and S. Wagner, *Export of plastic debris by rivers into the sea*. *Environmental science & technology*, 2017. **51**(21): p. 12246-12253.
26. Zhang, Q., et al., *Temperature varied biochar as a reinforcing filler for high-density polyethylene composites*. *Composites part b: engineering*, 2019. **175**: p. 107151.
27. Lehmann, J., et al., *Biochar effects on soil biota—a review*. *Soil biology and biochemistry*, 2011. **43**(9): p. 1812-1836.

28. Louhichi, B., et al., *Bibliometric analysis, current studies, and future perspective of biochar filled polymer composite: a sustainable filler for enhancing physical properties*. *Advances in Physics: X*, 2026. **11**(1): p. 2646244.
29. Das, O., et al., *Characterisation of waste derived biochar added biocomposites: chemical and thermal modifications*. *Science of the Total Environment*, 2016. **550**: p. 133-142.
30. Xin, H., *Development of biochar filled high density polyethylene composite*. Universiti Tunku Abdul Rahman, 2016.
31. Suchaiya, V. and K. Sangmanee, *Preparation of Biocomposite from Recycled PET Bottle and Starch Reinforced with Biochar from Durian Peels*. *Research on Modern science and Utilizing Technological Innovation Journal (RMUTI Journal)*, 2020. **13**(3): p. 31-43.
32. Wang, K., et al., *Impact response of recycled polypropylene-based composites under a wide range of temperature: Effect of filler content and recycling*. *Composites Science and Technology*, 2014. **95**: p. 89-99.
33. Zdiri, K., et al., *Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation*. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2018. **11**(3): p. 296-311.
34. Chính, T.H., *Nghiên cứu khả năng chịu lực vật liệu tre hỗn hợp (composite) ứng dụng trong xây dựng*. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, 2010. **4**: p. 7-15.
35. Cao, L.N.H., N.M. Trí, and T.C. Thành, *Composite reinforced with coconut fibers: The effects of chemical treatment on the mechanical performance.*, in *The 5th International Conference on Industrial Bioprocesses (IFIB-2012)*. Taipei.
36. Duy Tran, T., et al., *Study of mechanical properties of composite material based on polypropylene and Vietnamese rice husk filler*. *Journal of Chemistry*, 2013. **2013**(1): p. 752924.
37. Sỹ, P.C., et al., *Nghiên cứu chế tạo vật liệu composite từ nhựa polyetylen (PE) phế thải và vỏ trấu để sản xuất thử nghiệm cọc phục vụ công trình chống sạt lở bờ sông trên địa bàn tỉnh Vĩnh Long*. *Tạp chí Nghiên cứu*, 2023(7): p. 23-27.
38. Hạnh, C.L.N., et al., *Nghiên cứu vật liệu composite từ sợi thân cây bắp và nhựa polyethylene tỷ trọng cao tái chế*. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 2024. **60**(2): p. 1-15.

39. Cantrell, K.B., et al., *Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar*. *Bioresource Technology*, 2012. **107**: p. 419-428.
40. Elnour, A., et al., *Effect of Pyrolysis Temperature on Biochar Microstructural Evolution, Physicochemical Characteristics, and Its Influence on Biochar/Polypropylene Composites*. *Applied Sciences*, 2019. **9**: p. 1149.
41. Daful, A.G., M.R. Chandraratne, and M. Loridon, *Recent perspectives in biochar production, characterization and applications*. 2021: IntechOpen.
42. Arnold, S., et al., *Slow pyrolysis of bio-oil and studies on chemical and physical properties of the resulting new bio-carbon*. *Journal of Cleaner Production*, 2018. **172**: p. 2748-2758.
43. Behazin, E., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Sustainable biocarbon from pyrolyzed perennial grasses and their effects on impact modified polypropylene biocomposites*. *Composites Part B: Engineering*, 2017. **118**: p. 116-124.
44. Hakeem, K.R., M. Jawaid, and O.Y. Allothman, *Agricultural biomass based potential materials*. 2015: Springer.
45. Liatsou, I., P. Constantinou, and I. Pashalidis, *Copper binding by activated biochar fibres derived from Luffa Cylindrica*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017. **228**: p. 1-7.
46. Jurczyk, S., et al., *Mechanical and Rheological Evaluation of Polyester-Based Composites Containing Biochar*. *Polymers*, 2024. **16**(9): p. 1231.
47. Patti, A., G. Cicala, and S. Acierno, *Rotational Rheology of Wood Flour Composites Based on Recycled Polyethylene*. *Polymers*, 2021. **13**(14): p. 2226.
48. Zhang, Q., et al., *Biochar filled high-density polyethylene composites with excellent properties: Towards maximizing the utilization of agricultural wastes*. *Industrial Crops and Products*, 2020. **146**: p. 112185.
49. Zhang, C., et al., *Carbon nanofibers enhanced solar steam generation device based on loofah biomass for water purification*. *Materials Chemistry and Physics*, 2021. **258**: p. 123998.
50. Das, O., A.K. Sarmah, and D. Bhattacharyya, *A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites*. *Waste Management*, 2015. **38**: p. 132-140.

51. Das, O., et al., *Mechanical and flammability characterisations of biochar/polypropylene biocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2016. **106**: p. 120-128.
52. Alghyamah, A.A., et al., *Biochar/polypropylene composites: A study on the effect of pyrolysis temperature on crystallization kinetics, crystalline structure, and thermal stability*. Journal of King Saud University-Science, 2021. **33**(4): p. 101409.
53. Mohammed, Z., S. Jeelani, and V. Rangari, *Effective reinforcement of engineered sustainable biochar carbon for 3D printed polypropylene biocomposites*. Composites Part C: Open Access, 2022. **7**: p. 100221.
54. Das, O., et al., *Development of waste based biochar/wool hybrid biocomposites: Flammability characteristics and mechanical properties*. Journal of cleaner production, 2017. **144**: p. 79-89.
55. Liang, J., R. Li, and S. Tjong, *Morphology and tensile properties of glass bead filled low density polyethylene composites: material properties*. Polymer testing, 1998. **16**(6): p. 529-548.
56. Das, C., et al., *Incorporation of biochar to improve mechanical, thermal and electrical properties of polymer composites*. Polymers, 2021. **13**(16): p. 2663.
57. Hossain, T., *Fabrication and characterization of rice husk pyrolyzed biochar reinforced polypropylene composite*. 2020.
58. Oisik Das, O.D., A. Sarmah, and D.B. Debes Bhattacharyya, *A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites*. 2015.
59. Balasuriya, P., L. Ye, and Y.-W. Mai, *Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behaviour*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(5): p. 619-629.
60. Hemlata, *Mechanical, thermal, morphological, and rheological behavior of recycled polypropylene/pine needle biochar composite: An innovative approach towards circular economy*. Polymer Composites, 2025. **46**(9): p. 8490-8507.
61. Nicolais, L. and M. Narkis, *Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region*. Polymer Engineering & Science, 1971. **11**(3): p. 194-199.

62. Mahadeva Raju, G.K., et al., *Characterizing and Modeling of Mechanical Properties of Epoxy Polymer Composites Reinforced with Fly ash*. *Materials Today: Proceedings*, 2018. **5**(14, Part 2): p. 27998-28007.
63. Fu, S.-Y., et al., *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites*. *Composites Part B: Engineering*, 2008. **39**(6): p. 933-961.
64. Zabihzadeh, S., *Water uptake and flexural properties of natural filler/HDPE composites*. *BioResources*, 2010. **5**.
65. Guo, G., V. Finkenstadt, and Y. Nimmagadda, *Mechanical properties and water absorption behavior of injection-molded wood fiber/carbon fiber high-density polyethylene hybrid composites*. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019. **2**: p. 690-700.

RESEARCH ARTICLE

Sustainable Composites of Recycled Polypropylene and Luffa Biochar for the Reduction of Carbon Emissions

Nguyen Duc Duy^{1,2} | Nguyen Thi Hau² | Nguyen Le Anh^{1,2} | Nguyen Trung Duc¹ | Pham Thi Thu Ha¹ | Pham Ngoc Anh¹ | Le Thi Mai¹ | Chu Ngoc Chau³ | Nguyen Thanh Tung^{1,2} | Nguyen Ngoc Tuan⁴ 

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam | ²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam | ³Faculty of Chemistry, VNU University of Science, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam | ⁴Department of Chemistry, UMR 8640 – Pasteur, École Normale Supérieure – PSL University, Paris, France

Correspondence: Nguyen Thanh Tung (nttung@ich.vast.vn)

Received: 23 August 2025 | **Revised:** 5 February 2026 | **Accepted:** 11 February 2026

Keywords: biocomposites | green technology | luffa biochar | plastic waste | recycled PP

ABSTRACT

The growing issues of plastic waste and rising atmospheric CO₂ require sustainable material solutions. This study develops composites from recycled polypropylene (PP) and luffa biochar (LB) via melt mixing. The materials were characterized for physico-chemical, thermal, mechanical, and water absorption properties. Morphological analysis showed that LB was dispersed within the PP matrix, with a higher LB content resulting in reduced amorphous polymer regions. Thermogravimetric analysis indicated LB acted as a thermal barrier, enhancing stability by slowing PP degradation. Differential scanning calorimetry confirmed LB functioned as a heterogeneous nucleating agent, increasing crystallization temperature and enthalpy. Mechanically, LB improved flexural strength (42.36 MPa for PP to 59.12 MPa for LB70), flexural modulus (1.26–3.52 GPa), and Shore D hardness (62–77.33). However, tensile and impact strength declined with more LB due to poor interfacial adhesion and reduced ductile phases. The optimal LB size (75–100 μm) at 20wt% maximized tensile strength. Water absorption increased with LB content, attributed to micro-defects at the biochar–polymer interface, limiting use in humid environments. This work shows that composites of recycled PP and LB have potential for materials that prioritize hardness and durability, while being environmentally friendly.

1 | Introduction

Reducing carbon dioxide (CO₂) emissions and developing green technologies are currently the top goals of countries around the world to reduce the negative impacts of global warming and climate change. Reports have shown that CO₂ concentrations in the atmosphere continue to increase and are nearly 100 ppm higher than before the Industrial Revolution; 36% of energy consumption and 37% of CO₂ emissions are related to the construction industry [1]. One of the current favored technological directions is the development of green materials to reduce CO₂ emissions.

This research focuses on combining recycled polypropylene (PP), addressing the persistent challenge of plastic waste valorization,

with biochar derived from *Luffa cylindrica* fibers (LB). Biochar is produced through the pyrolysis of biomass under anoxic conditions, a process that inherently helps to retain carbon within the charcoal structure rather than releasing it as CO₂ [2, 3]. This mechanism provides a pathway for effective carbon sequestration [3–5]. Biochar has proven successful as a reinforcement in various polymer matrices, including virgin and recycled PP [6], polyethylene (PE) [7], and polyethylene terephthalate (PET) [8].

The integration of recycled plastics and sustainable biomass sources [9, 10] addresses resource minimization, waste reduction, and CO₂ mitigation simultaneously. For example, the incorporation of waste pyrolysis biochar into wood and PP bio-composites improved thermal conductivity and crystallization temperature without affecting the melting behavior of the

Highlights

- Developed sustainable composites from recycled PP and luffa biochar.
- Enhanced flexural strength, modulus, and hardness compared to PP.
- Benefits of using plastic waste and biochar.

polymer [11]. Biochar from palm oil sludge was used as a filler for PP to increase tensile strength, heat resistance, and resistance to organic solvents such as toluene, compared to virgin PP [12].

In addition, the use of recycled plastics for the fabrication of these hybrid composites is feasible. Some previous reports showed that biodegradable films from recycled PET and thermoplastic starch reinforced with biochar from durian peel improved thermal stability and improved flexural strength and flexural modulus of the material [13]. This helps to create a dual benefit of reducing CO₂ emissions and waste [14, 15].

Despite the great potential of this composite material, the challenges of exploring and controlling the desired structure are still being solved. Especially for composites from waste plastics, whose mechanical properties are hardly kept intact compared to the original.

Luffa fibers are a lignocellulosic material [16–18]. The selection of *L. cylindrica* as the biomass precursor for biochar production is founded on strong criteria related to sustainability, availability, and unique functional advantages compared to alternative fillers. *L. cylindrica* is a sustainable and globally available lignocellulosic source [19]. The plant is widely cultivated for its long, cylindrical fruits throughout tropical regions in Asia and Africa. A primary advantage supporting its use as a continuous and reliable feedstock is its agronomic resilience: Luffa grows effectively in tropical climates and, significantly, in nutrient-deficient soils. This adaptability ensures that the sourcing of Luffa biomass minimizes competition with critical food crops and high-quality agricultural land usage. This strategic sourcing elevates Luffa's status from simple agricultural waste to a strategically viable, low-impact biomass resource, reinforcing the claim of low-cost [20], readily available material sourcing that underpins the economic viability of the resulting composite.

Relative to synthetic carbonaceous fillers (e.g., carbon black or carbon nanotubes [CNTs]), biochar is a sustainable, inexpensive, and viable alternative [21]. While CNTs and carbon black offer excellent properties, they are typically derived from non-renewable fossil fuel precursors and entail high production costs [22]. Biochar, being derived from zero-waste agricultural residues, fundamentally supports a circular bioeconomy model. Peer-reviewed studies confirm that biochar can provide comparable mechanical and thermal enhancements, sometimes even outperforming traditional fillers in terms of thermal stability and matrix compatibility [22].

The unique structure of Luffa offers crucial physical advantages. Carbonized luffa retains a porous structure even after pyrolysis. While subsequent ball milling fragments this structure, the high surface area and porous nature of the resulting LB particles are critical for mechanical performance [16]. This morphology facilitates extensive physical interlocking and stress transfer with the polymer matrix. This physical reinforcement mechanism is essential, especially given the documented poor chemical adhesion between the nonpolar PP and the LB, allowing the composite to achieve significant increases in flexural strength and modulus despite suboptimal chemical bonding [16].

In this study, biochar from luffa was chosen for reinforcing a recycled PP matrix (single-use). The research will focus on studying the physical, chemical, and mechanical properties of this composite. The research will aim to evaluate the potential of environmentally friendly materials from the use of biochar and recycled plastic, as well as to reduce carbon emissions from using biochar from agricultural sources.

2 | Materials and Methods

2.1 | Materials

The luffa fibers used for biochar preparation were sourced from a luffa manufacturing facility at Leaf Organic Vietnam Co. Ltd. Recycled PP (1-time recycle) pellets with a density of 0.95 g/cm³ were purchased from MilchemPlastic, Vietnam.

2.2 | Preparation of Luffa Biochar

Firstly, the dried luffa biochar (LB) was prepared in an oven at 110°C for 24 h to remove moisture before carbonization. The temperature was then increased to 500°C to start the pyrolysis process using a vacuum oven (SA2-4-14TP, Nanyang, China) at a heating rate of 10°C/min under 0.1 kPa atmosphere for 60 min to obtain the biochar [23]. The obtained LB was ball-milled (12 balls with a diameter of 5 cm) for 10 h at 70 rpm with 60-min alternate rotations. Then it was sieved into various particle size ranges using a sieve shaker (8411 Electric, Zhejiang Chenxin Machine Equipments Co. Ltd). After grinding, the sample was screened with different sizes. In this study, we used LB grinding with sizes of 45–500 μm.

2.3 | Preparation of Composite of LB and PP

Composites of LB/PP were prepared by the melt mixing method using the Torque Rheometer Brabender Plastograph (EC 815655). The mixing process was carried out at 170°C for 10 min at a rotation speed of 60 rpm (damping: 2, measured range: 100 Nm, sample mass: 40 g). Samples with different weight percentages of biochar (from 10 to 70 wt%) were prepared. For example, LB10 corresponds to a composite containing 10 wt% of LB. Similarly, for the remaining samples. Finally, the composites were pressed into sheets using a heat press at 170°C under 1000 psi for 30 min, then cooled to room temperature under pressure before mechanical testing. Another

experiment was conducted to evaluate the effect of LB particle size on the mechanical properties of this composite.

2.4 | Physicochemical Characterization of Composite

The chemical composition of the materials was confirmed by the IR spectra of the samples performed using a Fourier transform infrared spectrometer (Affinity-1S, Shimadzu, Japan) with a scanning range of 4000 to 400 cm^{-1} (with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans). The crystallinity of the materials was determined by XRD (D8 Advance, Bruker, Germany) using $\text{CuK}\alpha$ radiation of 40 kV 40 mA with the 2θ angle varying from 10° to 70° at a speed of 5°/min. The surface morphology was analyzed with a scanning electron microscope (FE-SEM) (Hitachi S4800, Japan).

The thermal properties of the composites were determined using differential scanning calorimetry (DSC) (Labsys DSC 131, Setaram, France) and thermogravimetric analysis (TGA) (Labsys TGA 1600, Setaram, France).

During DSC analysis, the temperature was increased from 29°C to 220°C at a heating rate of 10°C/min, followed by cooling to 30°C. DSC measurements were performed with two thermal cycles, and the thermal parameters were extracted from the second heating scan to ensure thermal history removal and result consistency.

Since LB does not exhibit crystallization behavior, the degree of crystallinity of PP in the composites was calculated by correcting the measured ΔH_c with respect to the PP weight content in the composite (Equation 1)

$$\Delta H_c^{\text{cor}} = \frac{\Delta H_c^{\text{measured}}}{1 - \omega_{\text{LB}}} \quad (1)$$

where ΔH_c^{cor} is the sample enthalpy of crystallization corrected by PP content in the composite, $\Delta H_c^{\text{measured}}$ is the sample enthalpy of crystallization obtained directly from the DSC crystallization exotherm, and is reported per gram of composite sample, and ω is the weight percentage of LB in the composite.

The degree of crystallinity of LB-recycled PP composites was calculated following the equation:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - \phi_{\text{LB}})\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2)$$

where X_c is the degree of crystallinity, ΔH_m is the sample enthalpy of melting, ΔH_m^0 is the enthalpy of melting of 100% crystalline PP (-207 J/g) [24], and ϕ is the volume fraction of LB in the composite.

TGA was performed under a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min, with temperatures set from 25°C to 800°C. The onset degradation temperature (T_{onset}) was determined using the tangent method at the initial mass-loss region. The maximum degradation temperature (T_{max}) was obtained from the peak position of the derivative thermogravimetric curve.

2.5 | Mechanical Test

The flexural strength and modulus of the composite samples were determined on a three-point bending ring in 204 Instron 5567 UTM based on ASTM D790 protocol. Tensile strength and tensile modulus of the samples were measured according to ASTM D638 using a universal testing machine (Instron UTM machine, USA, max. capacity 50 kN). Impact strength of the samples was measured using ASTM D256-10 by a tensile tester *Testresources*, America. The hardness of the samples was measured by a universal hardness tester (Innovatest Nexus 7700, Netherlands).

The evolution in mechanical properties is considered according to the Nicolais-Narkis and Mori-Tanaka models. The Nicolais-Narkis model is used for describing the relationship between the tensile yield stress of polymer composites containing filler particles and the filler volume fraction, as follows:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = 1 - K\phi_f^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

wherein σ_c : Composite yield stress. σ_m : polymer matrix yield stress. K : the interfacial parameter, represents the adhesion between the filler particles and the polymer matrix. ϕ_f : filler volume fraction.

The Mori-Tanaka (M-T) method allows this method to approximate the effect of higher filler density (i.e., interparticle interactions), as follows:

$$E_c = E_m \frac{1 + A_\phi}{1 - B_\phi} \quad (4)$$

wherein E_m : modulus of polymer matrix. E_c : modulus of composite. A , B : parameters related to the modulus of LB particles and phase interaction (fit from experimental data).

2.6 | Water Absorption Measurement

The samples were immersed in distilled water at room temperature for 30 days. Then, the samples were removed, dried, and the water absorption (WA) was measured by a high-precision digital balance. The percentage of water absorbed was determined using the following formula:

$$\text{WA}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (5)$$

where W_0 is the weight of the dry sample and W is the weight of the wet sample.

2.7 | Statistical Analysis

The measurements were conducted at least three times for qualitative analyses, such as FTIR and SEM. For each mechanical test (tensile, flexural, impact), five specimens ($n=5$) were tested. Hardness measurements were performed on six specimens ($n=6$), and WA tests were conducted on three ($n=3$). Statistical differences between mean values for quantitative analysis, for example,

mechanical strength, between independent samples were analyzed using one-way ANOVA, followed by the Bonferroni post hoc test with a significance level of $p < 0.05$, $n \geq 5$.

3 | Results

3.1 | Torque Rheometric of the Mixing Process

The mixing process was carried out with a rheometer for 10 min at 60 rpm. The rheological graph shows that the torque of the mixing process from loading peak to minimum point is 3.8 kNm. Brabender plastograms were recorded at 170°C and 60 rpm during 10 min of melt mixing. The plastograms (Figure 1) showed three main stages, including an initial high torque associated with solid feeding and compaction, a reduction of torque

upon polymer melting (melt softening), and a subsequent approach to a steady-state torque during filler dispersion after the maximum peak. Torque increased with LB content compared to PP, indicating higher melt viscosity and reduced chain mobility in the presence of rigid biochar particles.

Although the barrel temperature was fixed at 170°C for all samples, composites with higher LB loadings exhibited higher melt viscosity and torque, leading to greater frictional and viscous dissipation during mixing. As a result, additional internal heat was generated, causing the recorded temperature to exceed that of the neat PP matrix ($T \sim 170^\circ\text{C}$), particularly for highly filled composites, for example, LB70 ($T > 180^\circ\text{C}$).

The specific energy (E_s , w/sample mass) of the process increased with the LB content in the composite. Specifically, E_s increases

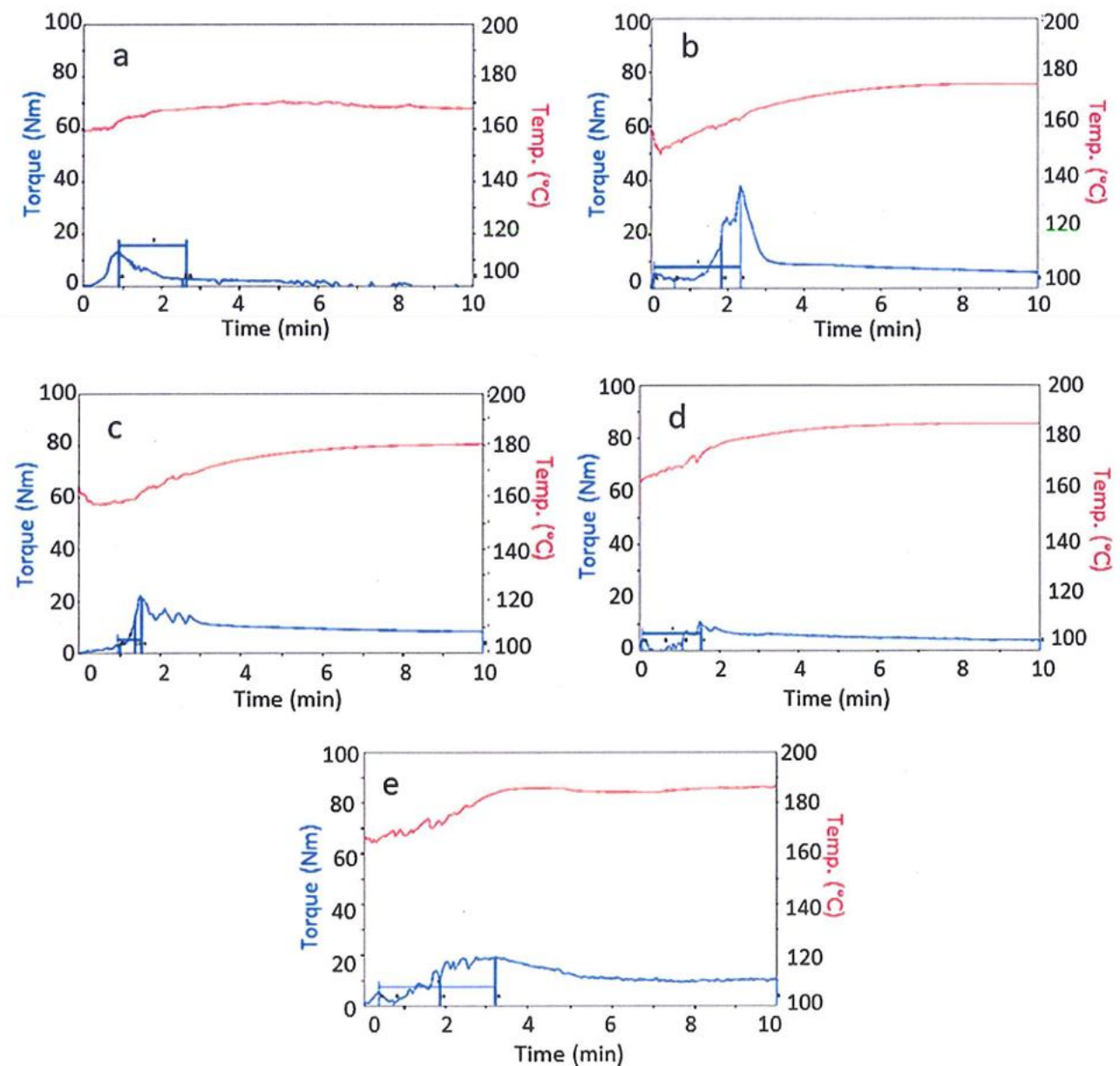


FIGURE 1 | Rheological properties of luffa biochar (LB) and polypropylene (PP) composites using Torque rheometric on: (a) polypropylene (PP) and composite of LB and PP with (b) 10wt% of LB (LB10), (c) 30wt% of LB (LB30), (d) 50wt% of LB (LB50), and (e) 70 wt% of LB (LB70).

from 157 kNm/kg for PP to 859.6 kNm/kg for LB10, 878.6 kNm/kg for LB30, and 1054.2 kNm/kg for LB70. However, the E_s of LB50 was 450.1 kNm/kg, 2–2.5 times lower than that of other composite samples (Table S2). At high loadings (> 50wt% LB), the torque increased and exhibited longer stabilization times and larger fluctuations (Figure 1d,e), consistent with the formation of particle–particle networks. The LB50 sample exhibited a noticeable drop in torque and specific mechanical energy compared with LB10, LB30, and LB70. This behavior is characteristic of highly filled polymer composites. At intermediate filler loadings (50wt%), the PP melt is still sufficient to wet the biochar surface and act as a lubricating medium between particles, reducing interparticle friction and facilitating flow [25, 26]. As a result, a temporary viscosity minimum (lubricated-flow region) occurs. At higher loadings (≥ 70 wt%), the polymer becomes insufficient to fully wet the particles, leading to particle–particle contacts, incipient percolation, and a sharp increase in melt resistance. Therefore, LB70 shows higher torque and specific energy again, whereas LB50 forms a viscosity dip.

These rheological signatures correlate with the observed increases in flexural modulus and crystallinity (DSC) and with the decreases in tensile and impact properties, supporting the interpretation that LB reduces chain mobility, hinders dispersion, and promotes filler networking at high loadings.

3.2 | Surface Morphology and Physicochemical Properties of Composites of LB and Recycled PP

LB was prepared by vacuum pyrolysis. The LB sample before ball milling (Figure 2a) was compared with that after ball milling (Figure 2b). The LB after ball milling (sizes from 45 to 63 μm)

was mixed with recycled PP resin at the ratios of 10, 30, 50, and 70wt% biochar, corresponding to LB10, LB30, LB50, and LB70. Carbonized luffa fibers retain their porous structure (Figure 2a, LB before ball milling) with a wall thickness of approximately 20 μm . After ball milling, this structure is lost, and fragments of different sizes are formed. These fragments are screened using different mesh screens for size classification. Therefore, when LB is mixed in the polymer matrix, these fragments will disperse and form a hybrid structure. The observed samples were mixed with recycled PP and LB with sizes ranging from 45 to 63 μm . The two phases of composite (plastic, red region) and LB (yellow region) were observed at a low LB concentration of 10wt% in LB10. As the LB concentration increases, the plastic regions become less visible in LB30, LB50, and LB70. The decrease of the plastic regions of the composite can directly affect the mechanical properties of the material, such as tensile strength, but can increase hardness and flexural strength.

Ball-milled LB and PP were used as reference samples. Similarly, prepared composite samples with SEM, including LB10, LB30, LB50, and LB70, were used for analysis. The crystal structure of the composites showed a clear change with the weight percentage of LB (Figure 3a). The decrease of the characteristic peaks for PP (2θ from 14° to 25.5° and 42.6°) was observed when the LB in the composite increased from 10 to 70wt%. The intensity of the characteristic peaks of LB at $2\theta = 29.3^\circ$ and 41° increased markedly [27].

The IR spectra showed a similar decrease with the vibrations of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ (2950 and 2906 cm^{-1} and 1373 and 1451 cm^{-1}) characteristic of PP as the LB content increased from 10 to 70 (Figure 3b). In addition, the reduction in peak intensities is also partially attributed to the strong infrared absorption effects of

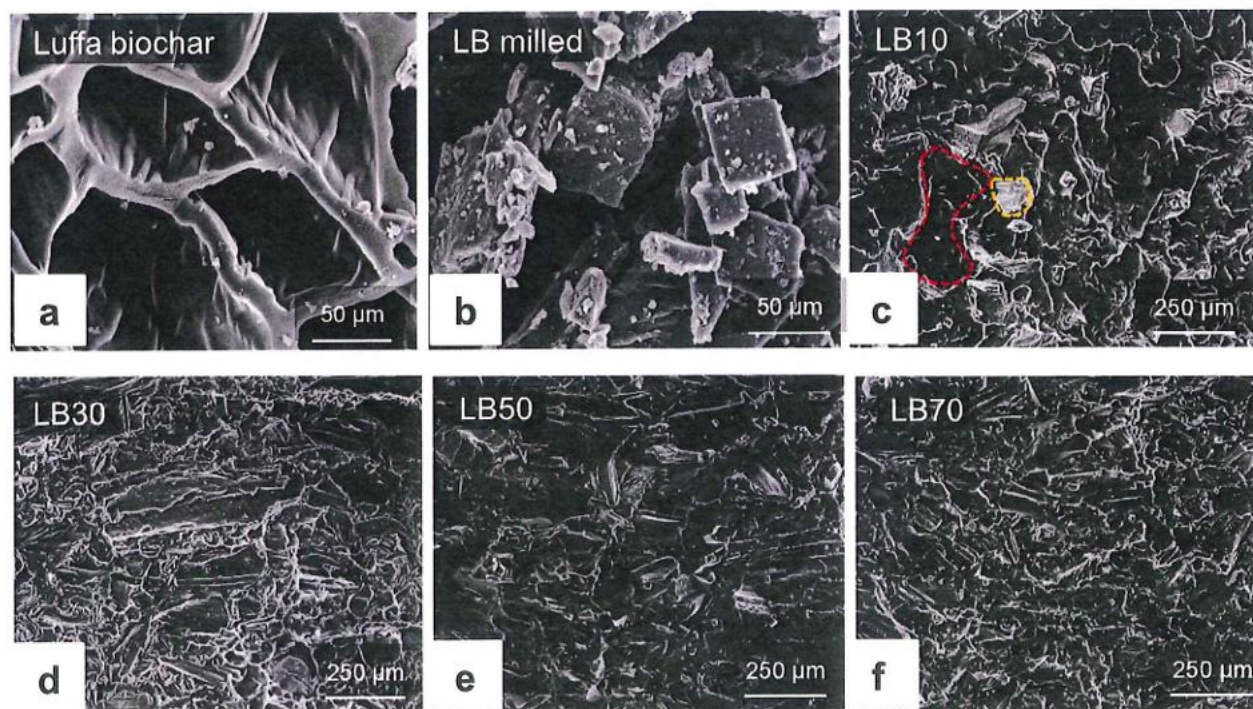


FIGURE 2 | SEM images of (a) luffa biochar (LB), (b) LB milled, and composite of polypropylene with LB: (c) 10wt% (LB10), (d) 30wt% (LB30), (e) 50wt% (LB50), and (f) 70wt% (LB70).

the carbon-rich biochar particles, which can attenuate the transmitted IR signal. Therefore, the observed decrease reflects the combined influence of reduced PP fraction and the shielding effect of the filler. Peak 2836 cm^{-1} on the PP spectrum showed that the presence of PP in the composite also decreased gradually when the amount of PP decreased. Peaks on LB at 1528 cm^{-1} attributed to C=C aromatic stretching [28] from aromatic ring structures upon carbonization, 1414 cm^{-1} to O-H bending and 1213 cm^{-1} to C-O stretching from carboxyl (-COOH) or phenol (Figure 3b). These peaks on LB can be from incompletely carbonized cellulose/lignin residues [29]. IR spectral peaks of LB were observed in all composite samples.

The thermal transitions and crystallization kinetics of the composites were determined using DSC (Figure 4a). DSC curves of PP showed the characteristic endothermic peak for melting (T_m) around 166°C and the exothermic peak for crystallization (T_c) around 119°C (Table 1). DSC of LB did not show any crystallization or melting peaks. The shift in T_c of the composite samples showed a slight increase of 1°C – 2°C for LB contents above 10wt%, reaching 122.57°C for LB50 and 121.4°C for LB70. More significantly, the onset crystallization temperature ($T_{c,\text{onset}}$) of PP ($\sim 110^\circ\text{C}$)

progressively shifted to higher temperatures (115°C – 117°C) as the biochar content increased from LB30 to LB70 (Figure 1a).

Since biochar does not participate in crystallization, the corrected enthalpy of crystallization (ΔH_c^{cor}) reflects the intrinsic crystallization ability of the polymer matrix (Equation 1). To properly evaluate the crystallization behavior of PP in the presence of LB, the enthalpy of crystallization was normalized with respect to the PP fraction in each composite. $\Delta H_c^{\text{measured}}$ was obtained from the raw data (Table S3). With 10 wt% of biochar in the composite, the enthalpy of crystallization (ΔH_c) of LB10 (94.3 J/g) was close to the value of PP (89.75 J/g). Crystallization released less heat with further increase in LB content to 30 wt% (87.6 J/g), 50 wt% (87.3 J/g), and 70 wt% (88.1 J/g) (Table 1).

The decrease in enthalpy can be an expected consequence of the reduced mass fraction of the crystallizable PP polymer in the highly filled composites. The LB fragments can function as an effective heterogeneous nucleating agent, facilitating crystal formation during the cooling phase. PP composites reinforced with various biochar types, such as palm tree waste-derived biochar

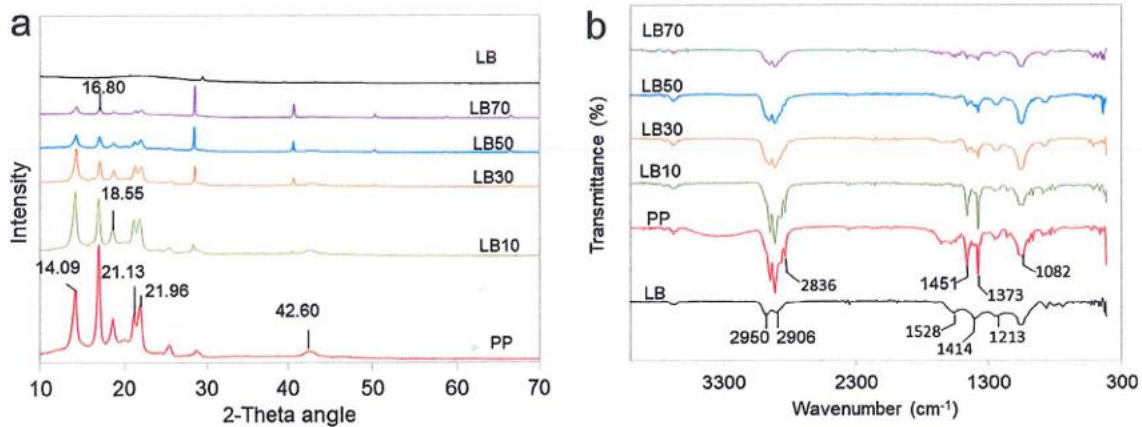


FIGURE 3 | (a) XRD and (b) FTIR spectra of polypropylene (PP), luffa biochar (LB), and composites of LB/PP with 10, 30, 50, and 70wt% of LB, corresponding to LB10, LB30, LB50, and LB70.

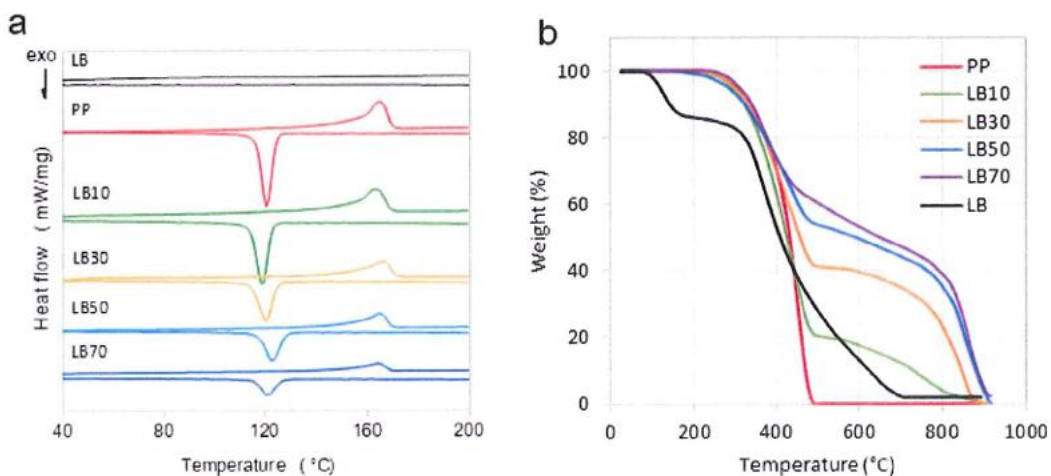


FIGURE 4 | (a) DSC and (b) TGA spectra of polypropylene (PP), luffa biochar (LB), and composites of LB/PP with 10, 30, 50, and 70wt% of LB, corresponding to LB10, LB30, LB50, and LB70.

TABLE 1 | Thermal analysis of polypropylene (PP) and composite of LB/PP at 10, 30, 50, and 70wt% of LB in composite, corresponding to LB10, LB30, LB50, and LB70. The crystallization temperature (T_c), the melting temperature (T_m), the enthalpy of melting (ΔH_m), the enthalpy of crystallization is corrected with the PP content in the composite (ΔH_c^{cor}), and crystallinity (χ_c) were interpreted.

Sample	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c^{cor} (J/g)	χ_c (%)
PP	119.57 ± 0.51	166.43 ± 1.33	85.34	89.75	41.22
LB10	119.27 ± 0.21	1167.23 ± 2.85	73.9	94.3	37.79
LB30	120.77 ± 0.15	166.2 ± 2.09	54.52	87.6	32.30
LB50	122.57 ± 1.45	165.9 ± 0.69	42.97	87.3	31.71
LB70	121.4 ± 0.26	166.9 ± 1.71	42.52	88.1	45.84

(5%–20% content) [30] and biochar from packaging waste (1%–10% content) [31], reported results that align with the observations in this study.

The degree of crystallinity (χ_c) decreased slightly from 41.22% for PP to 37.79% for LB10 and further to 32.30% for LB30, and 31.71% for LB50 (Table 1). The crystallinity is reduced due to high biochar content and uneven dispersion, causing crystal defects. Interestingly, an increase in χ_c was observed for LB70 (45.85%), exceeding that of neat PP. At such high filler contents, the remaining PP phase is highly confined within the biochar network, leading to strong interfacial interactions and enhanced heterogeneous nucleation efficiency. This confinement effect can enhance the effective chain packing and crystallization within restricted domains, resulting in an elevated degree of crystallinity [31].

The thermal stability of the composites was evaluated by TGA. The thermogravimetric profiles of PP, LB, and LB/PP composites revealed distinct decomposition behaviors arising from the different chemistries of the polymer matrix and the biochar filler (Figure 4b). PP exhibited a single sharp degradation step with a $T_{c,onset}$ of about 425°C and a T_{max} near 450°C, leaving almost no char residue at 800°C. In contrast, LB exhibited a multistage decomposition, with an initial $T_{c,onset}$ around 210°C–230°C followed by gradual mass loss up to 700°C, characteristic of the sequential degradation of hemicellulose-, cellulose-, and lignin-derived structures.

Incorporation of LB into PP produces composite curves that combine these characteristics. All composites retain the main PP degradation peak at ~450°C, while additional mass-loss events appear at lower temperatures. The $T_{c,onset}$ values for LB-containing samples decrease progressively with increasing filler content, that is, 410°C–420°C for LB10, 395°C–405°C for LB30, 380°C–395°C for LB50, and 350°C–380°C for LB70. This can be the increasing influence of LB. Correspondingly, the char residue increases from near zero in PP to roughly 3.95%, 23.52%, 35.21%, and 39.04% for LB10, LB30, LB50, and LB70, respectively (Table S1). The broadening of the degradation area in composites with ≥ 30 wt% LB suggests increasingly complex degradation pathways associated with matrix–filler interactions [32]. At higher LB fractions, the curves shifted toward LB-like behavior and LB enhanced thermal persistence above 500°C due to carbon structures.

The slight increase in crystallization temperature (T_c) and the shift in the onset crystallization temperature ($T_{c,onset}$) toward

higher values with increasing LB content showed that LB acts as an effective heterogeneous nucleating agent for PP. In particular, the porous surface and high specific surface area of biochar provide abundant nucleation sites, facilitating the initiation of crystal formation at higher temperatures during cooling. As a result, PP chains can organize into crystalline structures earlier. At higher filler loadings, the enhancement in T_c became less pronounced due to restricted chain mobility caused by the rigid biochar network, which can partially limit the nucleation effect.

3.3 | Mechanical Properties

The analyzed samples for mechanical testing were PP, LB10, LB20, LB30, LB40, LB50, LB60, and LB70. PP, as a reference sample, exhibited the highest tensile strength at 32.62 ± 1.40 MPa. However, the addition of LB to the composite samples resulted in a decrease in tensile strength (Figure 5a). The tensile strength dropped abruptly from $\sim 32.62 \pm 1.40$ MPa for PP to 18.51 ± 0.80 MPa for LB10, which then decreased slightly until 50wt% LB in the composite (16.07 ± 0.50 MPa). Thereafter, the tensile strength dropped sharply to 13.26 ± 0.60 and 8.17 for 60, and 70wt% LB, respectively. The tensile strength curve of the composites shows a stable region of the composites with 10–50 wt% LB, providing tensile strengths in the range of 16–18 MPa. Increasing the content of LB beyond 50wt% can reduce the amorphous regions of PP and reduce the tensile strength [33], corresponding to the surface structure image from Figure 2. The poor interaction between the LB and PP surface is also the cause of the decrease in tensile strength due to the reduced interaction between biochar and PP [34].

The impact strength of the composites shows that PP has the highest impact resistance at 4.02 ± 0.21 kJ/m², followed by the LB10 composite (10wt% of LB) at 2.78 ± 0.11 kJ/m² (Figure 5e). This value drops sharply twice as much as that of PP when the mass fraction of LB increases from 20 to 70wt%, with the impact strength decreasing from 1.82 ± 0.08 to 1.48 ± 0.05 kJ/m², respectively. This decrease is consistent with the change in amorphous-crystalline structure (Figure 4a). LB10 retains the amorphous regions of PP, thus retaining some of the high impact strength of PP.

The flexural strength of the composites showed a significant improvement compared to PP (Figure 5b). The flexural strength reflects the ability of a material to withstand load up

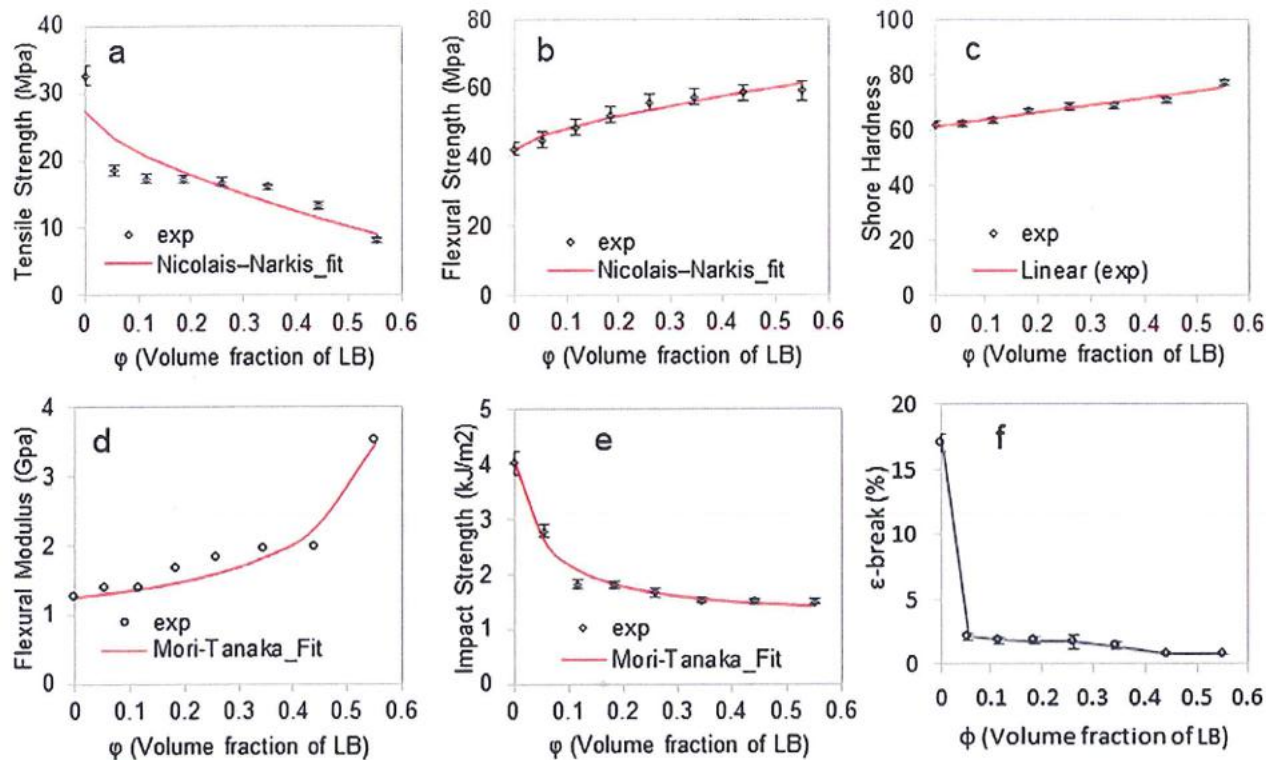


FIGURE 5 | Tensile strength (a), flexural strength (b), shore hardness (c), flexural modulus (d), impact strength (e), and elongation at break (ϵ -break) (f) of polypropylene (PP) and composite of PP with 10–70wt% luffa biochar (LB).

to the breaking limit, which depends on the bonding of the components in the composite. This value increased linearly from 42.36 ± 1.80 MPa of PP to 55.89 ± 2.40 MPa of LB40. After further increasing the weight percentage of LB from 50 to 70wt%, the flexural strength increased insignificantly from 57.45 ± 2.40 to 59.12 ± 3 MPa, respectively. The flexural strength of the composites increased almost linearly with increasing LB content, despite the limited chemical interaction between PP and biochar. This can be attributed to factors such as particle dispersion, the polymer's ability to wet the filler, and its penetration into the porous structure of the biochar [35]. The large surface area of LB promotes physical interlocking and stress transfer, allowing the filler to effectively reinforce the polymer matrix [35, 36].

However, the flexural modulus showed a different trend (Figure 5d). The flexural modulus increased slowly linear from 1.26 GPa of PP to 1.96 GPa of LB60 (60wt% of LB). Then, this value increased sharply to 3.52 GPa of LB70 (70wt% of LB). The flexural modulus represents the material's resistance to deformation. In this case, LB70 showed the highest deformation resistance with the highest LB mass percentage among the samples. This is consistent with previous results that the decrease in the amorphous region of the polymer reduces the flexibility of the composite.

Shore hardness reflects the surface hardness of the material with a value of 0–100. The results show a gradual increase in surface hardness from 62 ± 2.10 of PP to 77.33 ± 1.60 of LB70 sample (Figure 5c). Increasing the mass percentage of LB in the composite increases the surface hardness.

Mechanical models of the composites were studied. The mass fraction of LB in the composite corresponds to the volume fraction of LB. The tensile and flexural strengths were determined using the Nicolais–Narkis model for composites with poor adhesion limit [37] (Figure 5a,b). The Nicolais–Narkis model gave a good fit nonlinear function with power 2/3 for the tensile strength. The hardness of the composites was linear to the volume fraction of LB (Figure 5c). Obtained fit parameters were $\sigma_m = 32.6$ MPa, $k = 1.27$, $R^2 = 0.98$. The value $k \approx 1.27$ is close to the theoretical value of 1.21 [38], suggesting limited stress transfer efficiency and weak interfacial adhesion between the luffa-derived biochar and the recycled PP matrix. This behavior is typical for particulate-filled polymers without surface modification, where stress concentration around rigid inclusions promotes early crack initiation and matrix–particle debonding under tensile load.

Meanwhile, the Mori–Tanaka (M-T) method was suitable for the flexural modulus (Figure 5d) and impact strength (Figure 5e) ($R^2 \sim 0.95$), suitable for polymer and particle composites [39]. The fit of this model shows that the composites follow the behavior of loose polymer–poorly cohesive particle composites. At low to moderate volume fractions ($\phi = 0-0.35$), the flexural modulus increases gradually, which is reasonable considering that the biochar fillers can be dispersed discontinuously within the recycled PP matrix. The moderate interfacial adhesion between the two phases, together with the possible presence of micro-voids introduced during mixing or processing, could mitigate the reinforcing effect and limit the hardness enhancement. At higher filler loadings ($\phi = 0.55$), a sharp increase in flexural modulus to 3.52 GPa is observed

(Figure 5d). This significant rise can be the occurrence of a percolation phenomenon or the formation of a load-bearing network among the LB particles. Once this interconnected network is established, the composite transitions from a matrix-dominated to a filler-dominated load-transfer mechanism, resulting in a significant improvement in hardness.

The elongation at break (ϵ -break) of the composites decreases drastically with increasing LB content (Figure 5f). Neat PP exhibits a high ductility of 17.07%, whereas ϵ -break drops sharply to 2.13% for LB10. With the increase in weight percentage of LB, ϵ -break continued to decrease slowly: 1.85% for LB20, 1.83% for LB30, 1.71% for LB40, and 1.41% for LB50. Further decreases to below 1% for LB60 (0.78%) and LB70 (0.77%). This reduction indicates a transition from ductile to brittle fracture behavior upon incorporation of biochar.

The pronounced improvement in both flexural strength and modulus increased from effective reinforcement mechanisms. The high intrinsic hardness of the biochar particles enables them to bear external loads and limit large-scale deformation of the PP matrix. In addition, the large surface area of biochar can promote extensive physical interlocking with the polymer, ensuring efficient stress transfer even in the presence of limited chemical adhesion. The DSC resulted further indicate that LB acts as a nucleating agent, enhancing crystallinity and restricting chain mobility at the interface. Both of which contribute to the overall rigidity and hardness of the composite.

However, the weak chemical affinity between the nonpolar PP matrix and the partially polar LB reduces interfacial stress transfer efficiency. At high filler loadings, the increased surface area of LB favors particle-particle interactions (agglomeration) over particle-matrix bonding, as evidenced by the smaller effective particle sizes. This poor dispersion, combined with weak adhesion, leads to micro-defect and void formation at the interface, serving as stress concentration points that markedly lower tensile and impact strength. Moreover, excessive LB loading decreases the fraction of the amorphous, ductile regions in PP, thereby increasing brittleness and sharply reducing impact resistance, consistent with the observed surface morphology changes.

The significant decrease in elongation at break reflected early failure due to weak interfacial adhesion between PP and the biochar particles. Poor interfacial bonding promoted early delamination and the formation of small cracks under tensile load, leading to limited plastic deformation before fracture. Furthermore, the rigid biochar particles act as stress centers, accelerating crack propagation and preventing energy dissipation mechanisms. That is consistent with SEM observations and the decrease in tensile and impact strength.

To evaluate the effect of LB particle size on the mechanical properties of composites, we prepared composite samples containing 20wt% LB in PP matrix (LB20). The grinded LB particles are classified by a filter as follows: (S1): 45–63 μm (mesh 230–325), (S2): 63–75 μm (mesh 200–230), (S3): 75–100 μm (mesh 140–200), (S4): 100–300 μm (mesh 50–140), (S5): 300–500 μm (mesh 35–50). Particle size in the range of 45 to 300 μm shows that the tensile strength of the material is relatively stable, but about 1.5 times lower than that of PP (Figure 6). Notably, the tensile strength is highest at LB size 75–100 μm (25.71 ± 0.95 MPa). The tensile strength is lowest at LB particle size 300–500 μm . Large particle size can cause uneven dispersion in the PP matrix, resulting in uneven force dispersion and reduced tensile strength. Biochar with smaller particle sizes, such as 45–63 μm , also showed suboptimal performance with a tensile strength of 22.47 ± 1.12 MPa, possibly attributed to agglomeration and increased viscosity during processing, which hinders stress transfer.

The change of tensile strength of these samples can depend on the balance between dispersion, interfacial adhesion, and stress transfer efficiency [40]. In fact, small LB particles (45–63 μm) provide a large surface area. Their high surface energy can lead to agglomeration during melt mixing. These agglomerates act as micro-defects and increase the composite viscosity, which reduces the homogeneity of filler distribution and hinders wetting of the PP matrix. While intermediate particles (63–75 μm , 75–100 μm , and 100–300 μm) can provide good dispersion, sufficient surface area for mechanical interlocking, and a lower tendency to agglomerate. The porous surface of the biochar enhances physical anchoring with PP, improving load transfer despite weak chemical

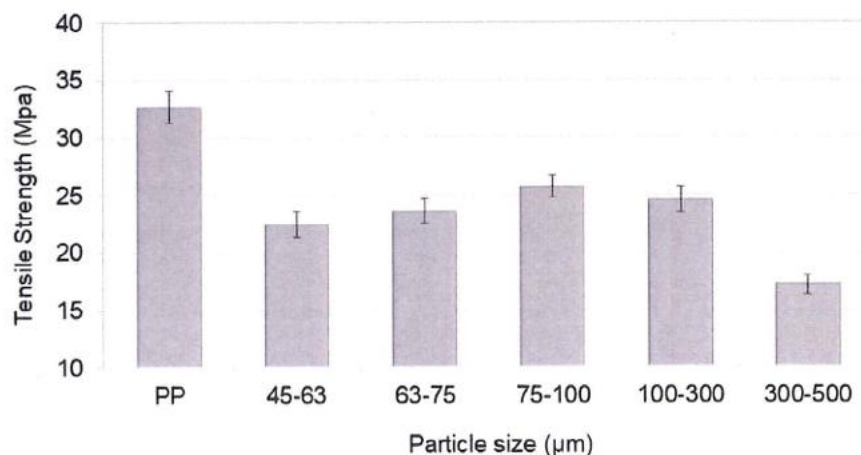


FIGURE 6 | Tensile strength of PP and composite of PP with various sizes of luffa biochar fragments, 20wt% of LB in composite.

bonding. Large particles (300–500 μm) fragments distribute non-uniformly and create stress concentration sites because of the mismatch in hardness between the rigid filler and the ductile PP matrix. They can also introduce voids or microcracks at the interface.

3.4 | Water Absorption

The analyzed samples for WA were PP, LB10, LB20, LB30, LB40, LB50, LB60, and LB70. Dimensional stability of materials refers to the material's ability to maintain its shape, volume, and mechanical integrity when exposed to moisture. Higher WA can lead to swelling, softening, and eventual degradation of the composite structure, especially in outdoor or humid applications [41]. Therefore, understanding WA behavior is essential for predicting the long-term performance of biochar-reinforced composites. PP had low WA, less than 0.5%. The WA of the materials increased steadily with increasing weight percentage of LB (Figure 7). The WA slope of the composites was similar, with a rapid increase in absorption percentage during the first 15 days. It then slowed down during the next 15 days. For composites with an LB percentage lower than 30 wt%, WA below 2% after 30 days showed the stability of the material suitable for outdoor structural materials. Composites with LB percentage exceeding 50 wt% showed WA above 2% and continued to increase after 30 days. This limits the material for applications requiring stability. Despite the melt mixing process, the low chemical compatibility between the nonpolar PP matrix and the partially polar LB filler results in poor encapsulation and adhesion. This suboptimal interface creates micro-defects, pores, and gaps (interfacial voids) that act as pathways, allowing atmospheric moisture to permeate the composite structure [41, 42]. Biochar itself, due to its derivation from lignocellulosic material, is intrinsically porous. Even when the biochar is largely hydrophobic, its massive internal surface area and pore structure provide numerous sites where water molecules can condense and be physically held, contributing directly to the total absorbed mass.

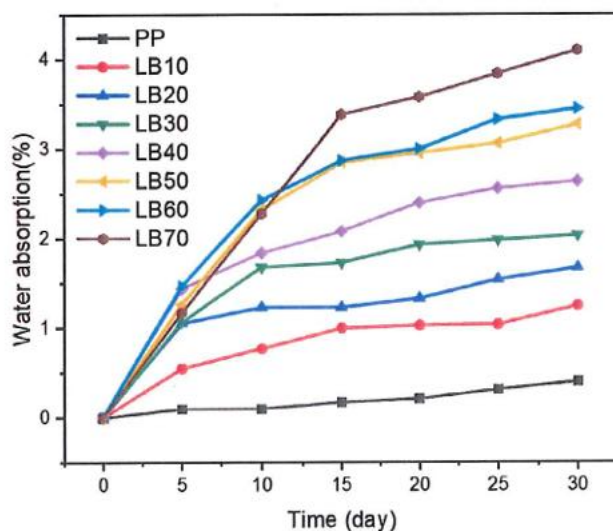


FIGURE 7 | Water absorption of polypropylene (PP) and its composites with different weight percentages of Luffa Biochar (10–70 wt%).

4 | Discussion

This study advances green technology and the circular economy by effectively valorizing two challenging waste streams: recycled PP and underutilized luffa fiber agricultural residue. Direct use of recycled PP addresses urgent plastic waste reduction, offering clear environmental benefits over virgin plastic. Besides that, biochar's inherent carbon sequestration capacity significantly enhances the environmental profile of these composites, directly contributing to CO₂ emission reduction.

With proven improvements in flexural strength, modulus, and Shore D hardness, these composites show strong potential for applications where hardness and flexural load resistance are more important than high tensile strength or impact resistance, and can be suitable for semi-structural or non-load-bearing applications.

The relatively low water uptake observed at lower LB loadings (<30 wt%) extends applicability to certain outdoor uses where moderate moisture exposure is expected and dimensional stability is important. This material offers a targeted solution for well-defined sustainable material needs.

The limitation of this study was the consistent reduction in tensile strength and impact resistance with increasing biochar loading, especially at higher levels. This is mainly due to poor interfacial adhesion between LB and recycled PP, agglomeration, and poor dispersion of biochar in the composite, along with reduced amorphous ductile regions in the polymer matrix. The importance of compatibilizers, such as maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP), can enhance interfacial adhesion and improve mechanical properties in biochar-PP composites [43]. Increased WA at high LB contents (> 50 wt%) was another drawback, linked to interfacial micro-defects and natural characterization of biochar, limiting suitability for applications requiring dimensional stability and long-term performance in humid or wet environments.

Future work will continue to surface modification strategies for LB, such as chemical treatments to introduce polar functional groups or silane coupling agents to improve compatibility with nonpolar recycled PP. Incorporating compatibilizers such as MAPP can enhance stress transfer efficiency, boosting tensile and impact performance. Improved interfacial adhesion may also reduce micro-defects, increasing water resistance and dimensional stability.

5 | Conclusion

This study successfully demonstrated the feasibility of developing sustainable composite materials by incorporating LB into a recycled PP matrix, addressing critical environmental concerns related to plastic waste and carbon emissions. The comprehensive characterization revealed that LB acts as an effective heterogeneous nucleating agent, significantly enhancing the crystallization process and improving the thermal stability of the recycled PP composites. Furthermore, the composites exhibited notable improvements in flexural strength, flexural modulus, and Shore D hardness, indicating their potential for applications requiring enhanced hardness and surface rigidity. However, the research also identified key limitations,

including a reduction in tensile and impact strength, primarily due to suboptimal interfacial adhesion between the LB and the recycled PP matrix, the effects of agglomeration or uneven dispersion of biochar in the composite, especially at high concentrations above 50 wt%, and an increase in WA at higher LB loadings attributed to interfacial micro-defects. Despite these trade-offs, the dual benefits of waste valorization and carbon sequestration underscore the environmental significance of these materials.

Author Contributions

Nguyen Duc Duy: investigation, formal analysis, writing – original draft. **Nguyen Thi Hau:** investigation, writing – original draft, formal analysis. **Nguyen Le Anh:** investigation, formal analysis. **Nguyen Trung Duc:** formal analysis, investigation. **Pham Thi Thu Ha:** investigation, formal analysis. **Pham Ngoc Anh:** investigation, formal analysis. **Le Thi Mai:** investigation, formal analysis. **Chu Ngoc Chau:** investigation, formal analysis. **Nguyen Thanh Tung:** methodology, investigation, funding acquisition, writing – review and editing. **Nguyen Ngoc Tuan:** methodology, writing – review and editing, formal analysis.

Acknowledgments

The authors would like to thank Vietnam Academy of Science and Technology for financial support (under grant number NCVCC06.03/25-25).

Funding

This work was supported by Vietnam Academy of Science and Technology (NCVCC06.03/25-25).

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

References

1. F. Ossio, C. Salinas, and H. Hernández, "Circular Economy in the Built Environment: A Systematic Literature Review and Definition of the Circular Construction Concept," *Journal of Cleaner Production* 414 (2023): 137738, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137738>.
2. J. Lehmann and S. Joseph, *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation* (Taylor & Francis, 2024).
3. F. Verheijen, S. Jeffery, A. C. Bastos, M. Van der Velde, and I. Difaas, "Biochar Application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes, and Functions," *EUR* 24099 (2010): 2183–2207.
4. S. Kane, E. Van Roijen, C. Ryan, and S. Miller, "Reducing the Environmental Impacts of Plastics While Increasing Strength: Biochar Fillers in Biodegradable, Recycled, and Fossil-Fuel Derived Plastics," *Composites Part C: Open Access* 8 (2022): 100253, <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100253>.
5. Q. Zhang, D. Zhang, H. Xu, et al., "Biochar Filled High-Density Polyethylene Composites With Excellent Properties: Towards Maximizing the Utilization of Agricultural Wastes," *Industrial Crops and Products* 146 (2020): 112185, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112185>.

6. O. Das and M. Hedenqvist, "Wettability Properties of Biochar Added Wood/Polypropylene Composites," *Academic Journal of Polymer Science* 1 (2018): 66–69, <https://doi.org/10.19080/AJOP.2018.01.555570>.
7. Q. Zhang, M. U. Khan, X. Lin, H. Cai, and H. Lei, "Temperature Varied Biochar as a Reinforcing Filler for High-Density Polyethylene Composites," *Composites Part B, Engineering* 175 (2019): 107151, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107151>.
8. M. R. Snowdon, M. Abdelwahab, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Mechanical Optimization of Virgin and Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) Biocomposites With Sustainable Biocarbon Through a Factorial Design," *Results in Materials* 5 (2020): 100060, <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100060>.
9. S. Meyer, B. Glaser, and P. Quicker, "Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review," *Environmental Science & Technology* 45 (2011): 9473–9483, <https://doi.org/10.1021/es201792c>.
10. M. Afshar and S. Mofatteh, "Biochar for a Sustainable Future: Environmentally Friendly Production and Diverse Applications," *Results in Engineering* 23 (2024): 102433, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102433>.
11. O. Das, A. K. Sarmah, Z. Zujovic, and D. Bhattacharyya, "Characterisation of Waste Derived Biochar Added Biocomposites: Chemical and Thermal Modifications," *Science of the Total Environment* 550 (2016): 133–142, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.062>.
12. H. X. Hau, *Development of Biochar Filled High Density Polyethylene Composite* (UTAR, 2016).
13. V. Suchaiya and K. Sangmanee, "Preparation of Biocomposite From Recycled PET Bottles and Starch Reinforced With Biochar From Durian Peels," *RMUTI Journal Science and Technology* 13 (2020): 31–43.
14. C. Schmidt, T. Krauth, and S. Wagner, "Export of Plastic Debris by Rivers Into the Sea," *Environmental Science & Technology* 51 (2017): 12246–12253, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>.
15. J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, "Plastics Recycling: Challenges and Opportunities," *Philosophical Transactions of the Royal Society, B: Biological Sciences* 364 (2009): 2115–2126, <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>.
16. M. Alhijazi, B. Safaei, Q. Zeeshan, M. Asmael, A. Eyvazian, and Z. Qin, "Recent Developments in Luffa Natural Fiber Composites: Review," *Sustainability* 12 (2020): 7683, <https://doi.org/10.3390/su12187683>.
17. A. Saeed and M. Iqbal, "Loofa (*Luffa cylindrica*) Sponge: Review of Development of the Biomatrix as a Tool for Biotechnological Applications," *Biotechnology Progress* 29 (2013): 573–600, <https://doi.org/10.1002/btpr.1702>.
18. A. Khadir, M. Motamedi, E. Pakzad, M. Sillanpää, and S. Mahajan, "The Prospective Utilization of Luffa Fibres as a Lignocellulosic Bio-Material for Environmental Remediation of Aqueous Media: A Review," *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021): 104691, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104691>.
19. P. H. C. de Souza, S. D. F. Rocha, and D. B. de Rezende, "Luffa cylindrica Slow Pyrolysis and Solar Pyrolysis: Impact of Temperature and Heating Rate on Biochar Properties and Iodine Adsorption Performance," *Waste and Biomass Valorization* 14 (2023): 1753–1768, <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01954-z>.
20. I. Anastopoulos and I. Pashalidis, "Environmental Applications of Luffa cylindrica-Based Adsorbents," *Journal of Molecular Liquids* 319 (2020): 114127, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114127>.
21. M. Bartoli, R. Arrigo, G. Malucelli, A. Tagliaferro, and D. Duraccio, "Recent Advances in Biochar Polymer Composites," *Polymers* 14 (2022): 2506, <https://doi.org/10.3390/polym14122506>.
22. M. Aboughaly, A. Babaei-Ghazvini, P. Dhar, R. Patel, and B. Acharya, "Enhancing the Potential of Polymer Composites Using Biochar as

- a Filler: A Review," *Polymers* 15 (2023): 3981, <https://doi.org/10.3390/polym15193981>.
23. M. Salimi, Z. Salehi, H. Heidari, and F. Vahabzadeh, "Production of Activated Biochar From *Luffa cylindrica* and Its Application for Adsorption of 4-Nitrophenol," *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021): 105403, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105403>.
24. F. J. Lanyi, N. Wenzke, J. Kaschta, and D. W. Schubert, "On the Determination of the Enthalpy of Fusion of α -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited," *Advanced Engineering Materials* 22 (2020): 1900796, <https://doi.org/10.1002/adem.201900796>.
25. S. Jurczyk, J. Andrzejewski, A. Piasecki, M. Musioł, J. Rydz, and M. Kowalczyk, "Mechanical and Rheological Evaluation of Polyester-Based Composites Containing Biochar," *Polymers* 16 (2024): 1231.
26. A. Patti, G. Cicala, and S. Acierno, "Rotational Rheology of Wood Flour Composites Based on Recycled Polyethylene," *Polymers* 13 (2021): 2226.
27. C. Zhang, B. Yuan, Y. Liang, et al., "Carbon Nanofibers Enhanced Solar Steam Generation Device Based on Loofah Biomass for Water Purification," *Materials Chemistry and Physics* 258 (2021): 123998.
28. K. R. Hakeem, M. Jawaid, and O. Y. Allothman, *Agricultural Biomass Based Potential Materials* (Springer, 2015).
29. I. Liatsou, P. Constantinou, and I. Pashalidis, "Copper Binding by Activated Biochar Fibres Derived From *Luffa cylindrica*," *Water, Air, & Soil Pollution* 228 (2017): 1-7, <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3411-8>.
30. A. A. Alghyamah, A. Yagoub Elnour, H. Shaikh, et al., "Biochar/Polypropylene Composites: A Study on the Effect of Pyrolysis Temperature on Crystallization Kinetics, Crystalline Structure, and Thermal Stability," *Journal of King Saud University, Science* 33 (2021): 101409, <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101409>.
31. Z. Mohammed, S. Jeelani, and V. Rangari, "Effective Reinforcement of Engineered Sustainable Biochar Carbon for 3D Printed Polypropylene Biocomposites," *Composites Part C: Open Access* 7 (2022): 100221, <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100221>.
32. O. Das, N. K. Kim, A. K. Sarmah, and D. Bhattacharyya, "Development of Waste Based Biochar/Wool Hybrid Biocomposites: Flammability Characteristics and Mechanical Properties," *Journal of Cleaner Production* 144 (2017): 79-89, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.155>.
33. O. Das, D. Bhattacharyya, D. Hui, and K.-T. Lau, "Mechanical and Flammability Characterisations of Biochar/Polypropylene Biocomposites," *Composites Part B: Engineering* 106 (2016): 120-128, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.020>.
34. J. Liang, R. Li, and S. Tjong, "Morphology and Tensile Properties of Glass Bead Filled Low Density Polyethylene Composites: Material Properties," *Polymer Testing* 16 (1998): 529-548, [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(97\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(97)00017-2).
35. C. Das, S. Tamrakar, A. Kiziltas, and X. Xie, "Incorporation of Biochar to Improve Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Polymer Composites," *Polymers* 13 (2021): 2663, <https://doi.org/10.3390/polym13162663>.
36. T. Hossain, "Fabrication and Characterization of Rice Husk Pyrolyzed Biochar Reinforced Polypropylene Composite," 2020.
37. Hemlata, "Mechanical, Thermal, Morphological, and Rheological Behavior of Recycled Polypropylene/Pine Needle Biochar Composite: An Innovative Approach Towards Circular Economy," *Polymer Composites* 46 (2025): 8490-8507, <https://doi.org/10.1002/pc.29505>.
38. L. Nicolais and M. Narkis, "Stress-Strain Behavior of Styrene-Acrylonitrile/Glass Bead Composites in the Glassy Region," *Polymer Engineering and Science* 11 (1971): 194-199, <https://doi.org/10.1002/pen.760110305>.
39. G. K. Mahadeva Raju, G. M. Madhu, M. Ameen Khan, and P. Dinesh Sankar Reddy, "Characterizing and Modeling of Mechanical Properties of Epoxy Polymer Composites Reinforced With Fly Ash," *Materials Today: Proceedings* 5 (2018): 27998-28007, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.040>.
40. S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, and Y.-W. Mai, "Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites," *Composites Part B: Engineering* 39 (2008): 933-961, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>.
41. S. Zabihzadeh, "Water Uptake and Flexural Properties of Natural Filler/HDPE Composites," *BioResources* 5 (2010): 316-323, <https://doi.org/10.15376/biores.5.1.316-323>.
42. G. Guo, V. Finkenstadt, and Y. Nimmagadda, "Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of Injection-Molded Wood Fiber/Carbon Fiber High-Density Polyethylene Hybrid Composites," *Advanced Composites and Hybrid Materials* 2 (2019): 690-700, <https://doi.org/10.1007/s42114-019-00116-5>.
43. S. Ikram, O. Das, and D. Bhattacharyya, "A Parametric Study of Mechanical and Flammability Properties of Biochar Reinforced Polypropylene Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 91 (2016): 177-188, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.010>.

Supporting Information

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section. **Data S1:** Supporting Information.