

VẬT LIỆU COMPOZIT “XANH” TỪ NHỰA POLYLACTIC AXIT VÀ SỢI NỨA VIỆT NAM

Nguyễn Thị Thủy*, Bùi Chương

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 12-3-2014

Abstract

Polylactic acid (PLA) is the first commodity polymer produced from annually renewable resources. Its degradation is caused by hydrolytic cleavage of the polymer backbone with or without enzymes. However, PLA is commonly termed as a biodegradation polymer. *Schizostachyum funghomii* McClure is also a biodegradable material. So polymer composite (PC) material based on PLA and fiber of *Schizostachyum funghomii* McClure is called green composite with mechanical properties depending remarkably on kind of fiber (untreated or treated fibers). Water absorption capacity of material was evaluated through weight gains while scanning electron microscope (SEM) was used to study the morphology of surface of sample after soaking in chemical or biological medium. Thermal degradation temperature of PC was slightly lower than that of pure PLA. The weight remaining of PLA in neat PLA or PC sample is a function of elapsing time while the weight remaining of PLA in both samples after soaking in biological medium decreased almost linearly with elapsing time. In all medium, the degradation of PLA in neat PLA was slower than that of in PC sample.

Keywords: Green polymer composite, polylactic acid, *Schizostachyum funghomii* McClure.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu polyme compozit (PC) có rất nhiều tính ưu việt so với các vật liệu khác, kể cả các vật liệu truyền thống như thép và các hợp kim, nhưng chúng có một nhược điểm rất lớn là hầu hết không tự phân hủy được trong môi trường sau khi trở thành phế thải, gây ảnh hưởng xấu đến môi trường sinh thái - vấn đề mà con người hiện nay đang rất quan tâm để khắc phục. Do vậy, nghiên cứu chế tạo vật liệu polyme compozit có thể tự phân hủy trong môi trường sau khi sử dụng là một vấn đề rất cần thiết và cấp bách.

Polyme compozit sợi thực vật đã được nghiên cứu nhiều không chỉ ở Việt Nam mà còn cả trên thế giới. Tuy nhiên, các nền nhựa cho compozit này thường là epoxy, polyeste không no hay những polyme không phân hủy khác. Điều này có nghĩa là polyme compozit sợi thực vật mới chỉ phần nào đáp ứng được yêu cầu phân hủy này. Chính vì vậy vật liệu compozit “xanh” (“green” composites) đã nhận được nhiều sự quan tâm. Không chỉ sử dụng chất gia cường là sợi thực vật mà các compozit “xanh” còn được chế tạo từ các nhựa nền có nguồn gốc đi từ thực vật và có khả năng phân hủy [1]. Polyme compozit nền nhựa PLA gia cường bằng sợi nứa là một trong những compozit “xanh” này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

PLA S-22 (Toyota Moter Limited, Nhật Bản): $T_m \sim 187,5^\circ\text{C}$, $M_w = 175000$, $M_w/M_n = 1,67$. Nứa lá to 3 năm tuổi ở Quan Hóa Thanh Hóa (*Schizostachyum funghomii* McClure).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc hình thái của vật liệu được nghiên cứu trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL JMS 6360 LV (Nhật Bản). Độ tổn hao khối lượng của vật liệu được xác định trên máy DTG-60H môi trường khí trơ, tốc độ tăng và hạ nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Độ bền kéo được đo theo tiêu chuẩn ISO 527-1993 trên máy INSTRON 5582-100 KN (Mỹ), với tốc độ đầu đo $5\text{ mm}/\text{phút}$, tại 25°C , độ ẩm 70% . Độ bền va đập Izod được đo theo tiêu chuẩn ASTM D256 trên máy Tinius Olsen (Mỹ), ở 25°C , độ ẩm 70% . Độ bền uốn được đo theo tiêu chuẩn ISO178-1993(E) trên máy INSTRON 5582-100 KN (Mỹ), tốc độ uốn $2\text{ mm}/\text{phút}$, nhiệt độ 25°C , độ ẩm 70% . Độ hấp thụ nước được xác định theo tiêu chuẩn ISO 175-1981.

Sự thay đổi khối lượng trong môi trường: Mẫu vật liệu với kích thước ($10 \times 10 \times 0,4\text{ mm}$) được sấy khô, cân và ngâm vào trong các ống nghiệm có chứa

2 ml dung dịch các môi trường (nước, NaOH, HCl và Proteaza K (50 mM Tris-HCl, pH 8,6)). Ống nghiệm được bịt kín bằng màng dẻo parafin và giữ ở 50 °C với môi trường NaOH và HCl, 38 °C trong môi trường Proteaza K [2] và nhiệt độ phòng với môi trường nước. Môi trường trong các ống nghiệm sẽ được thay sau mỗi 48 giờ để đảm bảo độ pH trong dung dịch NaOH và HCl cũng như duy trì hoạt tính của enzym trong suốt thời gian thí nghiệm. Theo từng khoảng thời gian, mẫu lấy ra khỏi ống nghiệm được rửa bằng nước cất và etanol sau đó được sấy khô và cân khối lượng mẫu còn lại. % khối lượng PLA còn lại trong composzit được xác định theo công thức:

$$\% \text{ khối lượng PLA còn lại} = \frac{f_{\text{PLA}} \cdot m_0 - (m_0 - m_t)}{f_{\text{PLA}} \cdot m_0} \times 100$$

Trong đó: f_{PLA} là phần PLA có trong mẫu ban đầu; m_0 , m_t lần lượt là khối lượng mẫu ban đầu và khối lượng mẫu còn lại sau từng khoảng thời gian ngâm.

2.3. Chế tạo vật liệu composzit

Mẫu được chế tạo bằng phương pháp ép nóng các tấm prepreg đơn hướng với tỉ lệ sợi nhựa 40/60 trong khuôn trên máy ép thủy lực ở nhiệt độ 190 °C, áp lực ép 30 KG/cm².

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tên và kí hiệu của các vật liệu PC sẽ được nghiên cứu trong bài báo này trình bày ở bảng 1.

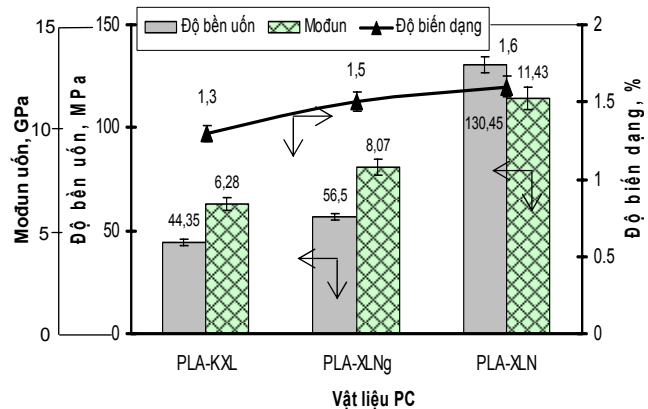
Bảng 1: Tên và kí hiệu của vật liệu PC nền PLA với ba loại sợi nứa

Kí hiệu	Tên
PLA-KXL	PC nền PLA gia cường bằng sợi nứa không xử lý
PLA-XLN _g	PC nền PLA gia cường bằng sợi nứa được xử lý bằng dung dịch NaOH 0,1 N trong 72 giờ ở 25 °C
PLA-XLN	PC nền PLA gia cường bằng sợi nứa được xử lý bằng dung dịch NaOH 1 N trong 2 giờ ở 70 °C

3.1. Ảnh hưởng của loại sợi tới tính chất cơ học của vật liệu PC

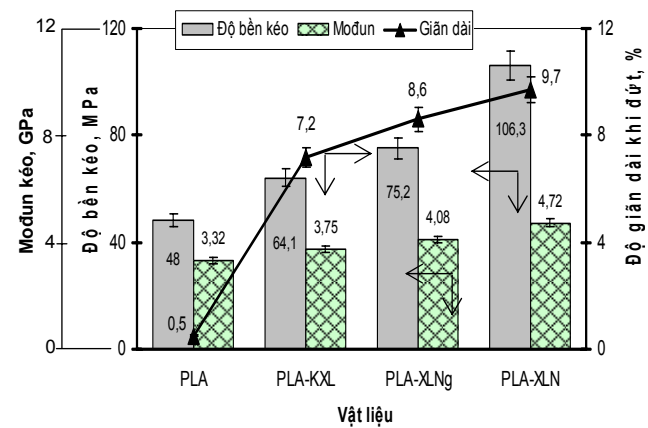
Tiến hành chế tạo vật liệu PC với ba loại sợi (bảng 1) và xác định tính chất cơ học của chúng với hướng kéo mẫu trùng với hướng sợi nứa gia cường.

Kết quả xác định độ bền kéo, uốn, va đập được trình bày trên hình 1, 2 và bảng 2.



Hình 1: Ảnh hưởng của loại sợi tới độ bền, modun và độ biến dạng uốn

Hình 1 cho thấy, độ bền của vật liệu PC tăng mạnh từ sợi KXL tới sợi XLN_g và tăng tiếp ở sợi XLN. Độ bền uốn của vật liệu PC sợi XLN đạt 130,5 MPa tăng 3 lần so với của vật liệu PC sợi KXL và 2,3 lần so với của vật liệu PC sợi XLN_g. Modun uốn của vật liệu PC sợi XLN cũng tăng 42 % và 82 % so với của vật liệu PC sợi XLN_g và KXL. Trái ngược với sự tăng mạnh của độ bền uốn và modun uốn, độ biến dạng uốn của vật liệu PC tăng nhẹ từ sợi KXL tới XLN_g và XLN.



Hình 2: Ảnh hưởng của loại sợi tới độ bền, modun và độ giãn dài khi kéo

Hình 2 cho thấy modun kéo của vật liệu PC tăng rất nhẹ từ sợi KXL, XLN_g tới XLN, tuy nhiên sự có mặt của sợi không cải thiện được nhiều modun kéo của vật liệu so với của bản thân nhựa nền PLA. Ngược lại, độ giãn dài tăng mạnh từ vật liệu PC sợi KXL (7,2 %) và tới XLN_g (8,6 %) và tiếp tục tăng tới XLN (9,7 %) và cải thiện một cách rõ rệt so với của bản thân nền PLA (0,5 %) do tác dụng của sợi gia cường. Độ bền kéo của vật liệu tăng từ bản thân

nhựa nền PLA (48 MPa) tới vật liệu PC sợi KXL (64,1 MPa) tới vật liệu PC sợi XLNg (75,2 MPa) và tăng mạnh ở vật liệu PC sợi XLN (106,3 MPa).

Cũng tương tự như độ giãn dài khi kéo, dưới tác dụng của sợi nứa gia cường độ bền va đập tăng rất mạnh (bảng 2) từ bản thân nền PLA 2,84 J/m² tới vật liệu PC gia cường bằng sợi KXL 55,35 J/m² (tăng gấp 19,5 lần), tới vật liệu PC gia cường bằng sợi XLNg 82,09 J/m² (tăng gấp 28,9 lần) và tới vật liệu PC gia cường bằng sợi XLN 112,63 J/m² (tăng gấp 39,6 lần).

Bảng 2: Ảnh hưởng của loại sợi tới độ bền va đập

Vật liệu	Độ bền va đập, J/m ²
PLA	2,84
PLA-KXL	55,35
PLA-XLNg	82,09
PLA-XLN	112,63

Như vậy, các tính chất cơ học của vật liệu PC nền PLA phụ thuộc khá nhiều vào loại sợi gia cường được sử dụng. Vật liệu PC gia cường bằng sợi XLN có tính chất cơ học lớn hơn cả và sẽ được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Tính chất chịu môi trường của vật liệu

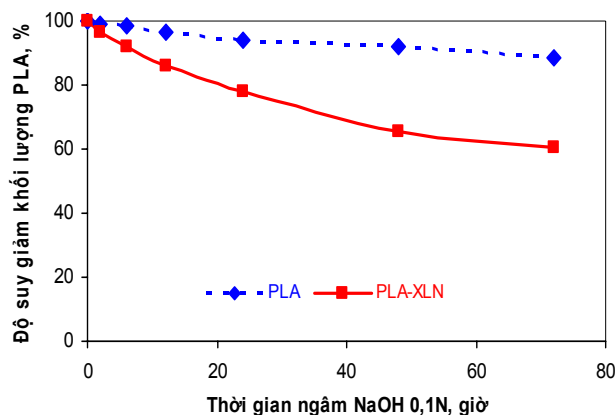
3.2.1. Môi trường hóa chất

PLA là một polyeste nên phản ứng quan trọng nhất của nó là phản ứng thủy phân. Ngược với phản ứng este hóa, phản ứng thủy phân có thể xúc tác bởi cả axit hoặc kiềm. Vì vậy khi ngâm mẫu trong môi trường axit hoặc kiềm sẽ xảy ra phản ứng thủy phân làm đứt các liên kết este dẫn tới sự giảm liên tục khối lượng phân tử PLA tức là PLA bị phân hủy và khối lượng mẫu ngâm sẽ bị giảm theo thời gian.

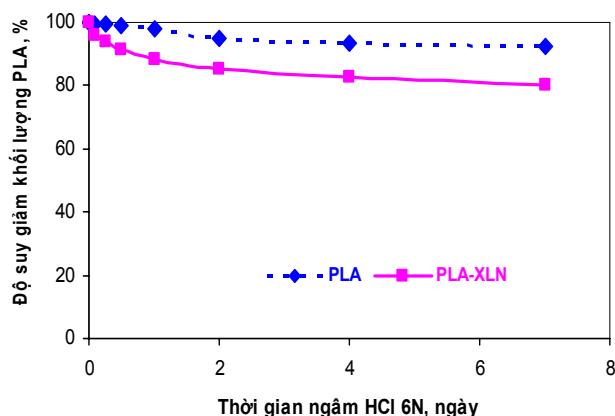
Mẫu nhựa nền PLA và vật liệu PC sợi XLN được sấy khô rồi cân khối lượng trước khi ngâm trong các môi trường NaOH 0,1 N và HCl 6 N. Với các môi trường pH khác nhau sự thay đổi khối lượng của mẫu được xác định theo thời gian. Trong môi trường NaOH và HCl, PLA bị phân hủy và lượng PLA còn lại được xác định theo thời gian và được trình bày trên hình 3 và 4.

Trong cả hai môi trường lượng PLA trong mẫu PLA bị phân hủy ít hơn trong mẫu vật liệu PC PLA-XLN. Trong môi trường NaOH 0,1 N PLA trong mẫu PC PLA-XLN bị phân hủy mạnh trong 48 giờ đầu sau đó mức độ phân hủy giảm. Sau 72 giờ ngâm lượng PLA trong PC PLA-XLN còn lại 60 % và đã quan sát thấy mẫu bị nứt, còn trong mẫu PLA vẫn còn lại 88,27 % (hình 3).

Trong môi trường HCl, sự phân hủy PLA diễn ra mạnh trong 2 ngày đầu ngâm mẫu sau đó mức độ phân hủy giảm. Sau 7 ngày ngâm lượng PLA còn lại trong mẫu PLA 95,13 % và trong PC PLA-XLN 85,12 % (hình 4).

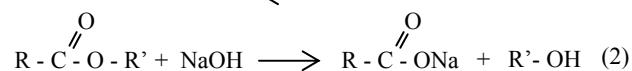
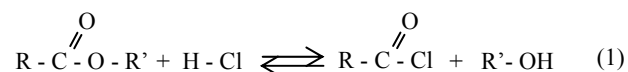


Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian ngâm NaOH đến mức độ phân hủy PLA

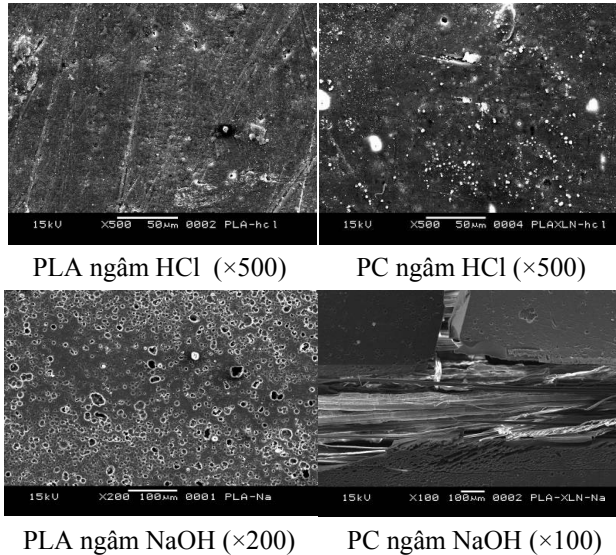


Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian ngâm HCl đến mức độ phân hủy của PLA

Như vậy, trong môi trường axit PLA khó bị phân hủy hơn trong môi trường kiềm. Để giải thích cho kết quả này ta quan tâm đến phương trình phản ứng thủy phân trong hai môi trường. Trong môi trường axit phản ứng thủy phân của các mắt xích trong mạch PLA là quá trình thuận nghịch (phản ứng (1)). Ngược lại, trong môi trường kiềm, quá trình này chỉ xảy ra một chiều (phản ứng (2)) [3] do đó quá trình thủy phân trong môi trường kiềm diễn ra mạnh hơn và đó chính là lý do cho sự phân hủy ít hơn của PLA trong môi trường HCl 6 N.



Cả lý thuyết và thực nghiệm đều cho kết quả PLA bị phân hủy trong môi trường kiềm mạnh và nhiều hơn trong môi trường axit. Điều này cũng dễ dàng quan sát thấy trên ảnh SEM chụp bề mặt mẫu sau khi ngâm (hình 5).



Hình 5: Ảnh SEM chụp bề mặt mẫu PLA và PC sau ngâm môi trường hóa chất

Ở độ phóng đại 500 lần, trên bề mặt mẫu PLA sau 7 ngày ngâm mẫu trong HCl 6 N thấy xuất hiện những lỗ nhỏ nhưng thưa và nông, ngược lại những lỗ nhỏ xuất hiện dày đặc với đường kính lớn hơn và sâu hơn có thể thấy rõ ngay ở độ phóng đại 200 lần với mẫu PLA ngâm trong NaOH 0,1 N. Cũng tương tự như vậy với mẫu vật liệu PC PLA-XLN. Ở độ phóng đại 500 lần chỉ quan sát thấy các lỗ nhỏ xuất hiện trên bề mặt mẫu PLA ngâm 7 ngày trong HCl 6N nhưng đã quan sát thấy sợi lộ ra và cả các lỗ và rãnh sâu trên bề mặt mẫu PLA-XLN ngay ở độ phóng đại 100 lần. Điều này chứng tỏ cả PLA và PLA-XLN đều bị phân hủy trong kiềm mạnh hơn trong axit.

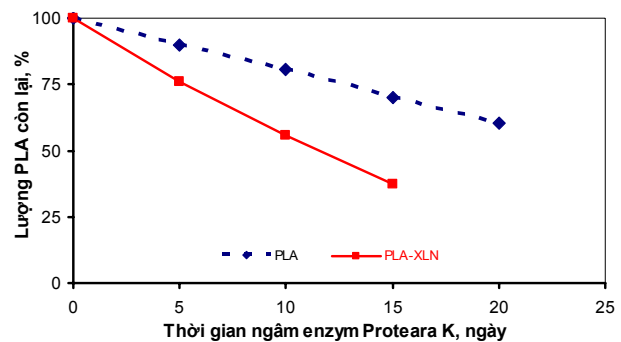
Mặt khác, với cùng độ phóng đại 500 lần, số lượng các lỗ nhỏ quan sát thấy trên bề mặt mẫu PC PLA-XLN lớn hơn nhiều so với trên bề mặt PLA khi cùng ngâm trong HCl 6N, điều này chứng tỏ sự có mặt của sợi gia cường đã thúc đẩy quá trình phân hủy của PLA. Kết quả tương tự cũng nhận được với mẫu khi ngâm trong dung dịch NaOH 0,1 N.

3.2.2. Môi trường sinh học

Một số enzym có khả năng xúc tác cho phản ứng thủy phân PLA trong đó Proteaza K là enzym có khả năng xúc tác mạnh nhất. Cơ chế của thủy phân enzym chính là ăn mòn bề mặt ở giai đoạn hai của quá trình phân hủy PLA. Điều này có nghĩa là thủy

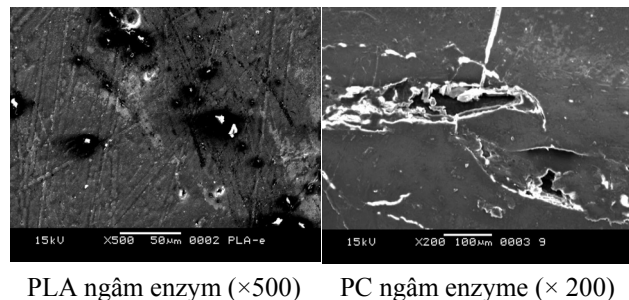
phân enzym chính là phân hủy thủy phân ở giai đoạn hai có mặt của xúc tác enzym [2, 4].

Lượng PLA còn lại với cả mẫu PLA và mẫu PC PLA-XLN đều giảm gần như tuyến tính cho thấy sự phân hủy thủy phân enzym diễn ra mạnh. Đồng thời, lượng PLA trong mẫu vật liệu PC bị phân hủy nhiều hơn trong mẫu PLA. Điều này chứng tỏ sự có mặt của sợi gia cường có tác dụng làm tăng tốc độ phân hủy của PLA trong mẫu vật liệu PC. Cụ thể, sau 15 ngày ngâm trong môi trường enzym đã có 30 % lượng PLA trong mẫu PLA bị phân hủy còn trong mẫu vật liệu PC lượng PLA bị phân hủy lên tới 63 %.



Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian ngâm enzym đến mức độ phân hủy PLA

Không chỉ dừng lại ở những số liệu thực nghiệm, hình thái bề mặt mẫu sau 5 ngày ngâm trong môi trường enzym Proteaza K được nghiên cứu nhờ ảnh SEM (hình 7) cũng cho kết quả tương tự.



Hình 7: Ảnh SEM chụp bề mặt mẫu PLA và PC sau ngâm môi trường sinh học

Với độ phóng đại 500 lần, trên bề mặt mẫu PLA chỉ quan sát thấy một số các điểm, các vết mà tại đó PLA đã bị phân hủy. Nhưng chỉ cần với độ phóng đại 200 lần đã quan sát thấy các lỗ nhỏ li ti và các vết lõm PLA bị phân hủy trên bề mặt mẫu vật liệu PC.

3.2.3. Môi trường nước

a. Sự phân hủy PLA

Trong môi trường nước pH = 7 và nhiệt độ môi

trường, mức độ phân hủy của PLA trong các mẫu cũng được đánh giá thông qua lượng PLA còn lại sau 5 tuần ngâm. Kết quả trình bày ở bảng 3.

Trong môi trường nước và ở nhiệt độ thường, PLA trong mẫu PLA gần như chưa bị phân hủy sau 5 tuần ngâm. Ngược lại, sự có mặt của sợi nứa gia cường đã làm phân hủy khoảng 5 % PLA trong mẫu PC PLA-XLN. Điều này cho thấy không cần môi trường kiềm hay axit cũng như không cần sự có mặt của enzym hay vi sinh vật làm xúc tác, PLA trong vật liệu PC PLA-XLN vẫn dễ dàng bị phân hủy ngay trong môi trường nước cất tại nhiệt độ môi trường. Như vậy, vật liệu PC PLA-XLN là vật liệu thân thiện môi trường bởi các sản phẩm được chế tạo từ vật liệu này sau khi trở thành phế thải sẽ dễ dàng tự phân hủy trong môi trường.

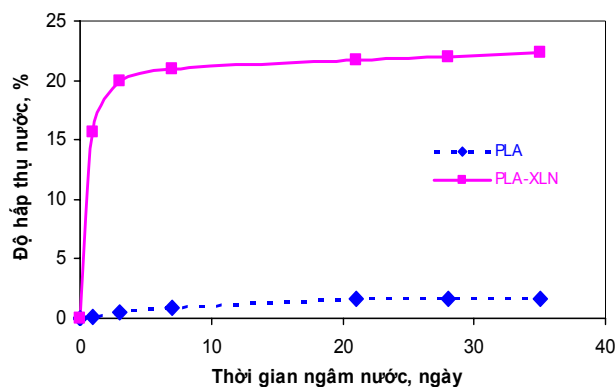
Bảng 3: Lượng PLA còn lại sau 5 tuần ngâm trong nước

Mẫu	PLA	PLA-XLN
Lượng PLA còn lại, %	99,42	95,10

b. Độ hấp thụ nước của vật liệu

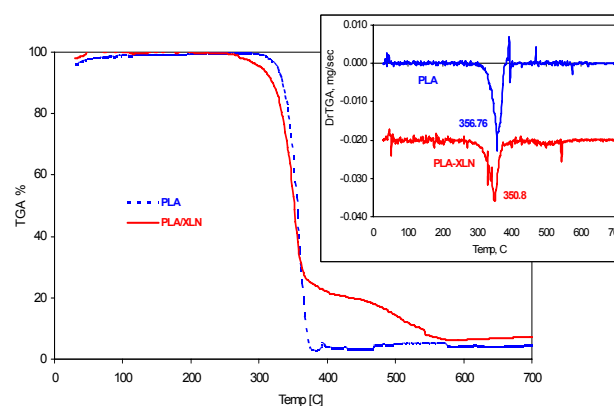
Trong môi trường nước, bên cạnh việc đánh giá sự phân hủy của PLA thì độ hấp thụ nước của vật liệu cũng được quan tâm. Tiến hành ngâm mẫu trong nước cất ở nhiệt độ phòng và đánh giá khối lượng mẫu theo thời gian. Kết quả cho thấy sợi gia cường đã làm tăng mạnh độ hấp thụ nước của vật liệu PC PLA-XLN ngay từ những ngày đầu ngâm mẫu. Sau 3 ngày ngâm mức độ hấp thụ nước của PLA-XLN giảm dần còn PLA vẫn duy trì mức độ hấp thụ nước (hình 8). Điều này có thể được lý giải bởi nước hấp thụ qua bề mặt mẫu PLA-XLN, khuếch tán qua lớp nhựa nền PLA vào tới sợi XLN. Sợi có độ hút nước rất lớn nên càng tăng tốc cho quá trình khuếch tán, do đó nước hấp thụ qua bề mặt mẫu càng nhiều. Quá trình này sẽ chậm lại khi lượng nước sợi gia cường ngâm tiến dần tới mức bão hòa. Còn với mẫu PLA thì chỉ có quá trình nước hấp thụ qua bề mặt mẫu rồi khuếch tán vào trong, quá trình này chậm hơn rất nhiều nên mức độ hấp thụ nước của mẫu PLA nhỏ hơn rất nhiều so với của mẫu PLA-XLN [5, 6].

Cũng chính do cơ chế hấp thụ, khuếch tán và hút nước của sợi trong mẫu vật liệu PC PLA-XLN mà lượng dung dịch HCl, NaOH hoặc enzym Proteaza K sẽ được hấp thụ vào vật liệu PC PLA-XLN nhiều hơn vào PLA. Do đó phản ứng thủy phân diễn ra mạnh hơn, số lượng các liên kết este bị đứt nhiều hơn tức lượng PLA bị phân hủy nhiều hơn. Đây chính là lý do của sự có mặt của sợi làm tăng mức độ phân hủy của PLA trong các môi trường.



Hình 8: Độ hấp thụ nước của mẫu PLA và PC

3.3. Tính chất nhiệt của vật liệu



Hình 9: Biểu đồ TGA của mẫu vật liệu

Sự có mặt của sợi gia cường không những làm tăng mức độ phân hủy của PLA trong môi trường axit, kiềm, sinh học và nước mà còn làm tăng mức độ hấp thụ nước của vật liệu nhưng lại làm giảm nhiệt độ bắt đầu phân hủy từ 300,26 °C (với PLA) xuống 269,89 °C (PLA-XLN) và đồng thời làm giảm nhiệt độ mà ở đó vật liệu phân hủy mạnh nhất từ 356,76 °C (với PLA) xuống 350,80 °C (hình 9). Sự giảm nhiệt độ phân hủy này được cho là do sự giảm khối lượng phân tử tương đối của PLA khi sợi nứa liên kết với PLA ở trạng thái nóng chảy trong quá trình ép mẫu [2, 7]. Nhưng khi nhiệt độ tăng tới 400 °C thì mẫu PLA bị tổn hao 96 % trong khi đó mẫu PLA-XLN mới bị tổn hao 78 % và tới khoảng 580 °C mẫu này vẫn còn 6 % chưa bị phân hủy.

4. KẾT LUẬN

Mặc dù sự có mặt của sợi nứa gia cường đặc biệt là sợi XLN đã làm giảm nhiệt độ bắt đầu phân hủy nhưng lại làm tăng đáng kể các tính chất cơ học của vật liệu PC so với PLA. Trong đó đáng chú ý nhất là độ bền va đập tăng tới 40 lần, điều này cho thấy sự có mặt của sợi nứa đã góp phần khắc phục được tính

giòn của PLA.

Sợi nứa rất ưa nước nên làm tăng độ hấp thụ nước của vật liệu PC so với của PLA. Mà sự phân hủy của PLA lại diễn ra theo cơ chế thủy phân bề gãy liên kết este nên trong các môi trường hóa chất (dung dịch NaOH 0,1 N và HCl 6 N) cũng như môi trường sinh học (enzym Proteraza K) mức độ phân hủy PLA trong vật liệu PC lớn hơn trong bản thân PLA. Điều này cho thấy sự có mặt của sợi nứa gia cường làm tăng khả năng phân hủy của PLA. Sự phân hủy PLA trong vật liệu PC PLA-XLN diễn ra ngay trong môi trường nước ở nhiệt độ thường cho thấy đây chính là một compozit “xanh”.

Như vậy, sự tăng độ bền cơ học và tăng khả năng phân hủy của vật liệu PC PLA-XLN đã góp phần trong việc mở rộng lĩnh vực ứng dụng của PLA.

Lời cảm ơn: Công trình này được hỗ trợ bởi PTN Trọng điểm Polyme & Compozit, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. K. Mohanty, M. Misra and G. Hinrichsen. *Biofibers, biodegradable polymer and biocomposites: an overview*, Macromolecular Materials and Engineering, **276/277**, 1-24 (2000).
2. Seung-Hwan Lee, Siqun Wang. *Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent*, Composites: Part A, **37**, 80-91 (2006).
3. Nguyễn Thị Thanh, Dương Văn Tuệ, Vũ Đào Thắng, Hồ Công Xinh, Hoàng Trọng Yên. *Hóa học Hữu cơ*. tập 2, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1999).
4. David E. Henton, Patrick Gruber, Jim Lunt, and Jed Randall. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Chapter 16. Polylactic Acid Technology*, Edited by Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, and Lawrence T. Drzal, CRC Press 2005, Print ISBN: 978-0-8493-1741-5, eBook ISBN: 978-0-203-50820-6, DOI: 10.1201/9780203508206.ch16, 527-577 (2005).
5. B. S. Ndazi, S. Karlsson. *Characterization of Hydrolytic Degradation of Polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures*, EXPRESS Polymer Letters, **5(2)**, 119-131 (2011).
6. Tianyi Ke and Xiuzhi Sun. *Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios*, Cereal Chemistry, **77(6)**, 761-768 (2000).
7. YU Tao, LI Yan, REN Jie. *Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic) composites*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **19**, 651-665 (2009).

Liên hệ: Nguyễn Thị Thủy

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng Hà Nội, Việt Nam
Email: thuy.nguyenthi1@hust.edu.vn
Điện thoại: 0904505335.