

# ẢNH HƯỞNG CỦA POLYETHYLENE GLYCOL KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ THẤP ĐẾN CÁC ĐẶC TÍNH CƠ NHIỆT CỦA POLYLACTIDE

Trần Minh Quỳnh

*Phòng Nghiên cứu Công nghệ Bức xạ và Vật liệu, Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội,  
Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Minh Khai, Từ Liêm, Hà Nội*

Đến Tòa soạn 8-8-2013

## Abstract

Poly(L-lactide), PLLA have been mixed with low molecular weight polyethylene glycol (PEG, 1000 g.mol<sup>-1</sup>) as a plasticizer in order to prepare plasticized PLLA films with improved flexibility and toughness. The thermal and mechanical properties of the plasticized PLLA were significantly changed by plasticization effect of PEG. The glass transition temperature (T<sub>g</sub>), melting temperature (T<sub>m</sub>) of the plasticized PLLA were much reduced while their degree of crystallization increased with the increasing of PEG amount in the materials. Thermal stability of the plasticized PLLA samples was also reduced by adding of the plasticizer due to thermal decomposition of PEG even at low temperature. Flexibility of the plasticized PLLA was much improved, whereas its tensile strength and modulus slightly reduced. The elongation at break of PLLA/10%PEG was about 80 %, much higher than 4.6 % in comparison with the initial PLLA. The results suggested that PEG was miscible with PLLA into the plasticized material with high flexibility and toughness, met the requirements in industrial applications.

**Keywords:** Poly(L-lactide), polyethylene glycol, plasticization effect, thermal stability, toughness.

## 1. MỞ ĐẦU

Là một polyme có nguồn gốc tự nhiên với khả năng tương hợp và phân hủy sinh học, polylactide (PLLA) đã được nghiên cứu và ứng dụng khá rộng rãi từ y tế, nông nghiệp đến công nghiệp thực phẩm và bao bì. Nhờ tính bền nhiệt khá cao và khả năng gia công dễ dàng, PLLA và dẫn xuất đã trở thành vật liệu tiềm năng thay thế cho các polyme tổng hợp không phân hủy hiện đang gây ra những vấn đề môi trường nghiêm trọng sau khi sử dụng [1-3]. Với những tiên bộ gần đây trong quy trình sản xuất axit lac tic cũng như PLLA, đến nay hàng trăm ngàn tấn PLLA đã được sản xuất cho mục đích công nghiệp mỗi năm. Tuy nhiên, do PLLA giòn và cứng ở nhiệt độ phòng, với nhiệt độ thủy tinh hóa khá cao và nhiệt nóng chảy thấp nên phạm vi ứng dụng của nó vẫn còn hạn chế [3-6].

Như vậy, đặc tính của PLLA phải được sửa đổi bằng cách bổ sung các tác nhân làm dai vật liệu. Nhiều nhà khoa học đã chỉ ra độ giòn của PLLA sẽ giảm xuống khi phối trộn với các chất dẻo hóa khác nhau như oligo-lactic axit [7], xitrat este [8], glycerol triacetate [9], polyethylene glycol (PEG) khối lượng phân tử thấp [10].... Những nghiên cứu gần đây về dẻo hóa PLLA bằng PEG đã cho thấy hiệu quả dẻo hóa của chúng tăng lên khi khối lượng

phân tử của PEG giảm xuống. Kích thước phân tử nhỏ của chất dẻo hóa làm tăng khả năng trộn lẫn của chúng với PLLA và giúp làm giảm nhiệt độ thủy tinh (T<sub>g</sub>) của hỗn hợp blend nhiều hơn. Sự chuyển từ trạng thái giòn sang mềm dẻo của PLLA dẻo hóa xảy ra khi T<sub>g</sub> giảm xuống dưới 35 °C [11]. Tuy nhiên, với hàm lượng nhất định của PEG, phụ thuộc vào khối lượng phân tử của nó, hỗn hợp PLLA/PEG có thể sẽ xảy ra sự tách pha [12].

Với mục đích cải thiện tính mềm dẻo của các tấm màng PLLA đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tiễn, đã sử dụng PEG có khối lượng phân tử trung bình là 1000 g.mol<sup>-1</sup> với hàm lượng khác nhau để dẻo hóa PLLA. Đặc tính nhiệt và một số đặc tính cơ lý của PLLA dẻo hóa cũng được xác định theo hàm lượng chất dẻo hóa để lựa chọn công thức vật liệu phù hợp tạo tấm màng PLLA có tính bền cơ nhiệt cải thiện.

## 2. THỰC NGHIỆM

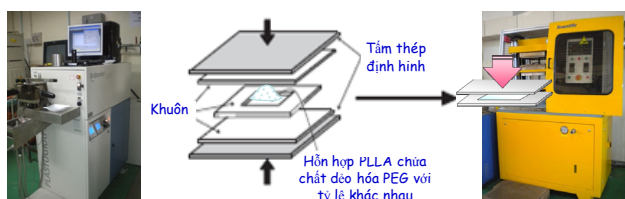
### 2.1 Nguyên vật liệu

PLLA dạng hạt pellet có khối lượng phân tử trung bình 148 kDa, nhiệt độ thủy tinh và nhiệt nóng chảy khoảng 60 và 160 °C, tương ứng, khối lượng riêng 1,243 g.cm<sup>3</sup> như xác định bằng máy đo mật độ MD-200S, do Công ty NatureWorks

(Malaysia) cung cấp. PEG khối lượng phân tử 1000 g.mol<sup>-1</sup>, sản phẩm của công ty hóa chất Sigma (Mỹ).

## 2.2. Tạo tấm màng PLLA bằng kỹ thuật ép nhiệt

Các tấm màng PLLA dẻo hóa có kích thước xác định được tạo ra theo phương pháp ép nhiệt sử dụng khuôn thép định hình như trình bày trên hình 1.



Hình 1: Quá trình tạo tấm màng PLLA

Để tạo các tấm màng đồng nhất, hỗn hợp PLLA chứa PEG 1000 với tỷ lệ khác nhau được trộn đều ở 185°C 10 phút bên trong buồng trộn của thiết bị trộn mẫu chất dẻo. Sau khi làm nguội, hỗn hợp polyme được đặt vào khuôn thép không gỉ có độ dày xác định. Tấm màng PLLA được tạo thành bằng cách ép nóng ở nhiệt độ 180 °C, áp suất 150 kg.cm<sup>-2</sup> trong khoảng 3 phút, sau đó ép lạnh ở nhiệt độ phòng trong 3 phút khác để đảm bảo màng PLLA có mức kết tinh thấp. Độ dày màng được kiểm tra bằng dụng cụ đo độ dày. Sản phẩm PLLA tổng hợp được bảo quản trong bình hút ẩm.

## 2.3. Khảo sát các đặc tính nhiệt và cơ lý của vật liệu PLLA

Các đặc tính nhiệt của PLLA và PLLA dẻo hóa được phân tích trên thiết bị đo nhiệt lượng vi sai (Differential Scanning Calorimetry, DSC1 STAR, Mettler Toledo) và nhiệt trọng lượng (Thermal gravitational analysis, TGA, Netzsch STA 409/PC/PG). Khoảng 3 mg mẫu được hàn kín trong hộp chứa mẫu bằng nhôm, đặt vào giá đựng mẫu của DSC. Mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 200 °C, sau đó làm nguội với cùng tốc độ gia nhiệt và làm lạnh 10 °C mỗi phút trong môi trường khí nitơ. Nhiệt độ hóa thủy tinh ( $T_g$ ), nhiệt độ nóng chảy ( $T_m$ ) và enthalpy kết tinh ( $\Delta H_c$ ) và enthalpy nóng chảy ( $\Delta H_m$ ) được xác định từ giản đồ nhiệt lượng. Và độ kết tinh được tính theo công thức:

$$\text{Độ kết tinh } \chi(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93} \times 100 \quad (1)$$

trong đó 93 là giá trị enthalpy nóng chảy ( $\Delta H_f$ ) của vật liệu PLLA kết tinh hoàn toàn [13].

Tính bền nhiệt của PLLA được xác định thông qua sự phụ thuộc khối lượng mẫu theo nhiệt độ trong quá trình phân hủy nhiệt, hay thời gian khi nhiệt tác động lên mẫu. Ngoài giản đồ TGA, thiết bị nhiệt trọng lượng còn có thể ghi lại giản đồ nhiệt DTG để đánh giá vận tốc quá trình suy giảm khối lượng khi gia nhiệt bằng phép lấy vi phân theo thời gian. Trong nghiên cứu này, các mẫu polyme được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 500 °C với tốc độ quét nhiệt là 10 °C mỗi phút.

Các tấm màng PLLA khác nhau được cắt thành dạng dạng thùy (dumbbell) bằng dụng cụ cắt mẫu theo chuẩn ASTM. Đặc tính cơ học của mẫu dạng dài được xác định theo chuẩn ASTM D 638 - Type V trên thiết bị đo cơ lý (Toyoseiki, Nhật Bản). Các mẫu đã được cố định vào ngàm cố định mẫu phía trên trước, sau đó gắn chặt vào ngàm dưới sao cho độ dài mẫu giữa hai ngàm đạt giá trị xác định. Lực kéo được áp dụng vào mẫu là 10 kN, tốc độ kéo dần giữ cố định là 5 mm mỗi phút. Các giá trị về cường lực kéo cực đại, độ giãn dài tại cường lực cực đại, độ kéo dài khi đứt, suất đàn hồi được xác định từ đường cong ứng suất – biến dạng theo kích thước và hình dạng của mẫu đo.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng nhiệt của PLLA và PLLA dẻo hóa

Bảng 1 trình bày một số thông số liên quan đến đặc trưng nhiệt của vật liệu PLLA dẻo hóa với hàm lượng khác nhau của PEG 1000. Rõ ràng là việc bổ sung chất dẻo hóa đã làm giảm đáng kể nhiệt độ hóa thủy tinh cũng như nhiệt độ nóng chảy của vật liệu PLLA. Phụ thuộc vào hàm lượng chất dẻo hóa, các đỉnh kết tinh và nóng chảy có xu hướng dịch chuyển về phía có nhiệt độ thấp hơn. Nhiệt độ hóa thủy tinh  $T_g$  của PLLA dẻo hóa với 10 % PEG dao động trong khoảng 41-43 °C, cao hơn khoảng 32-36 °C đạt được của Kulinski và Piorkowska [12]. Điều này có thể là do họ đã sử dụng PEG có khối lượng phân tử thấp hơn 400 và 600 g.mol<sup>-1</sup> làm chất dẻo hóa cho cùng loại PLLA. Sự giảm nhiệt độ nóng chảy cũng thể hiện PLLA dẻo hóa ít nhiều kém bền nhiệt, nghĩa là dễ gia công hơn PLLA ban đầu. Tuy nhiên, tác dụng phụ này của việc dẻo hóa là không mong muốn, do có thể ảnh hưởng xấu đến tính bền của vật liệu.

Kết quả đạt được cũng chứng tỏ rằng PLLA là một polyme bán tinh thể với mức độ kết tinh rất thấp, song phần trăm kết tinh của nó đã tăng đáng kể sau khi dẻo hóa cùng với hàm lượng chất dẻo hóa được thêm vào. Điều này có thể là do PEG với khối lượng phân tử thấp đã làm tăng tính linh động để kết tinh của các mạch phân tử PLLA. Các đỉnh kết tinh đều nhỏ với enthalpy kết tinh thấp hơn nhiều so với

enthalpy nóng chảy. Một lý do có thể ảnh hưởng đến tính chất tinh thể của PLLA dẻo hóa là sự kết tinh chậm của PEG để hình thành cấu trúc tinh thể bền với nhiệt độ kết tinh gần nhiệt độ phòng. Trong trường hợp hỗn hợp PLLA/PEG được làm lạnh đột

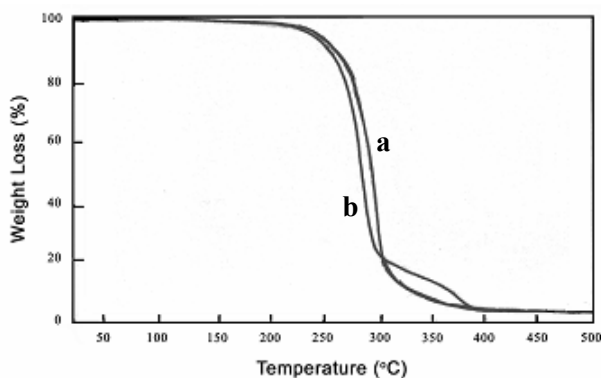
ngột từ hỗn hợp nóng chảy, PEG có thể trộn lẫn hoàn toàn với PLLA giúp cho các mạch phân tử PLLA có tính linh động cao trước khi PEG bị kết tinh.

Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng chất dẻo hóa PEG đến một số đặc tính nhiệt của vật liệu PLLA

Tỷ lệ PLLA/PEG 1000	Nhiệt độ hóa thủy tinh $T_g$ , °C	Nhiệt độ nóng chảy $T_m$ , °C	Enthalpy kết tinh $\Delta H_c$ , Jg <sup>-1</sup>	Enthalpy nóng chảy $\Delta H_m$ , Jg <sup>-1</sup>	Mức độ kết tinh $\chi_c$ , %
100/0	61,23	159,28	1,25	10,14	12,25
98/2	51,83	151,95	1,72	12,83	15,65
96/4	49,24	148,27	2,08	13,75	17,02
94/6	48,54	149,72	1,88	15,28	18,45
92/8	44,39	144,45	2,36	15,83	19,56
90/10	42,12	141,43	2,17	16,90	20,51
88/12	39,65	140,14	2,78	17,60	21,92

Nghiên cứu về dẻo hóa PLLA bằng PEG có trọng lượng phân tử lên đến 8000 g.mol<sup>-1</sup>, người ta nhận thấy mẫu PLLA dẻo hóa là không ổn định khi hàm lượng PEG trên 10 %, thậm chí xuất hiện hai đỉnh nóng chảy riêng biệt của PEG và PLLA. Sự thay đổi rõ rệt về hoạt động nhiệt của cùng hỗn hợp đã được quan sát thấy chỉ sau khi lão hóa 48 giờ ở điều kiện thường. Song sự kết tinh của PEG từ vật liệu PLLA dẻo hóa diễn ra rất chậm ở nhiệt độ phòng. Tốc độ kết tinh của PEG chỉ có thể tăng lên và đạt giá trị cực đại khi làm lạnh chậm hỗn hợp PLLA/PEG nóng chảy [12].

### 3.2. Tính bền nhiệt của PLLA và PLLA dẻo hóa



Hình 2: Giản đồ TGA của PLLA (a) và PLLA dẻo hóa điển hình (b)

Các giản đồ nhiệt trọng lượng của PLLA ban đầu và PLLA dẻo hóa với 10 % PEG được trình bày trên hình 2. Có thể thấy rằng, PLLA trở nên kém bền nhiệt hơn sau khi dẻo hóa. PLLA dẻo hóa (b) bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn, đồng thời xuất hiện 2 pha có tốc độ nhiệt phân khác nhau. Đầu tiên

PLLA dẻo hóa bị nhiệt phân với cùng tốc độ như PLLA, sau khi khoảng 80 % PLLA dẻo hóa bị phân hủy nhiệt, phần còn lại bị phân hủy chậm hơn, và cuối cùng bị phân hủy hoàn toàn ở khoảng nhiệt độ như đối với PLLA ban đầu. Cơ chế quá trình nhiệt phân PLLA dẻo hóa vẫn chưa được hiểu rõ, song sự khác biệt này về tốc độ phân hủy nhiệt của PLLA dẻo hóa có thể là do phần tinh thể PLLA không bị ảnh hưởng nhiều bởi tác động của chất dẻo hóa. Kết quả là, PLLA dẻo hóa trải qua sự nhiệt phân với 2 pha có tốc độ khác nhau như quan sát thấy trên hình 2. Như đã trình bày trong bảng 1, PLLA dẻo hóa với 10 % PEG có mức kết tinh khoảng 20 %, là phần khó bị phân hủy nhiệt hơn trên giản đồ TGA của PLLA dẻo hóa. Một lý do có thể khác gây ra sự không đồng nhất trong giản đồ nhiệt trọng lượng là một phần PLLA không trộn lẫn với chất dẻo hóa khó bị nhiệt phân hơn.

Bảng 2: Phân hủy nhiệt của vật liệu PLLA

Thành phần PLLA/PEG	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy	Nhiệt độ phân hủy		
		10 %	50 %	90 %
100/0	245	264	291	374
98/2	228	259	289	368
96/4	224	255	287	362
94/6	219	252	284	348
92/8	216	250	281	341
90/10	211	247	279	335
88/12	208	245	276	328

Các đặc trưng TGA của PLLA dẻo hóa được xác định từ giản đồ nhiệt trọng lượng và trình bày trong

bảng 2. Có thể thấy rằng dẻo hóa đã làm cho vật liệu PLLA dễ bị nhiệt phân hơn. Hàm lượng chất dẻo hóa càng tăng thì PLLA dẻo hóa càng bị nhiệt phân sớm hơn và ở cùng nhiệt độ thì lượng polyme bị nhiệt phân sẽ tăng theo hàm lượng chất dẻo hóa. PLLA dẻo hóa với 10 % PEG bị phân hủy một nửa ở 279 °C, thấp hơn nhiều so với nhiệt độ cần thiết để phân hủy 50 % PLLA nguyên thủy. Điều này là do PEG có nhiệt nóng chảy rất thấp (37 °C) và dễ bị nhiệt phân, nhiệt độ bắt đầu phân hủy của PEG 1000 là trên 200 °C, thấp hơn nhiều so với 245 °C của PLLA ban đầu như được xác định từ giản đồ TGA của chúng trên hình 2. Như vậy, chất dẻo hóa PEG đã làm giảm đáng kể tính bền nhiệt của PLLA, và sự giảm tính bền nhiệt này tăng lên theo hàm lượng PEG được bổ sung vào vật liệu.

### 3.3. Một số đặc tính cơ lý của vật liệu PLLA dẻo hóa

Việc bổ sung chất dẻo hóa làm cho vật liệu PLLA trở nên mềm dẻo và dai hơn, với khả năng kéo giãn tốt hơn, song lực kéo căng cực đại và môđun đàn hồi của PLLA dẻo hóa giảm xuống như trình bày trong bảng 3. Rõ ràng việc bổ sung PEG đã làm thay đổi đáng kể tính bền cơ học của tấm màng PLLA theo cả xu hướng tích cực và tiêu cực. Độ giãn dài khi đứt của PLLA dẻo hóa đã được cải thiện đáng kể, trong khi độ bền kéo và môđun đàn hồi của nó giảm nhẹ theo chiều tăng hàm lượng chất dẻo hóa.

PLLA dẻo hóa với 10 % PEG có độ bền kéo giảm khoảng 26,8 % (từ 53,7 xuống 39,5 MPa), trong khi độ giãn dài khi đứt tăng hơn 17 lần từ 4,6 đến 80,3 %. Độ giãn dài của vật liệu có thể tiếp tục tăng lên khi tăng hàm lượng chất dẻo hóa cao hơn. Kết quả này chứng tỏ vật liệu PLLA dẻo hóa đã bị biến dạng theo chiều tác động của lực kéo, và mức biến dạng tăng cùng với sự tăng hàm lượng PEG. Trong nghiên cứu này, chỉ khảo sát đặc tính của PLLA dẻo hóa với hàm lượng PEG dưới 12 % vì một số nhà nghiên cứu đã chỉ ra hàm lượng chất dẻo hoá phụ thuộc vào khối lượng phân tử của PEG. Đối với PEG có khối lượng phân tử thấp dưới 1500 g.mol<sup>-1</sup> thì hàm lượng chất dẻo hóa tối ưu là dưới 10 %. Hàm lượng chất dẻo hóa cao hơn thường dẫn đến sự tách pha, làm cho vật liệu thu được không đồng nhất và kém bền về mặt cơ học [12].

Kết quả bảng 3 cũng cho thấy, môđun đàn hồi của PLLA dẻo hóa cũng bị giảm xuống, và sự giảm này tăng lên theo tỷ lệ PEG bổ sung vào công thức vật liệu. Như vậy, tính mềm dẻo của vật liệu PLLA đã được cải thiện đáng kể bằng cách phối trộn với chất dẻo hóa, trong khi độ bền kéo của PLLA dẻo hóa giảm nhẹ. PEG đã được trộn lẫn khá tốt với PLLA để tạo thành hỗn hợp đồng nhất với khả năng kéo giãn cao hơn nhiều so với PLLA ban đầu, có thể đáp ứng yêu cầu của các ứng dụng đòi hỏi vật liệu dẻo và dai hơn. Tuy nhiên, để đảm bảo độ bền kéo cao, chỉ nên xem xét PLLA dẻo hóa với hàm lượng PEG dưới 6 %.

Bảng 3: Một số đặc tính cơ học của vật liệu PLLA dẻo hóa với PEG

Thành phần PLLA/PEG	Độ dày mẫu, mm	Lực kéo căng cực đại, MPa	Độ kéo giãn cực đại, mm	Độ bền kéo tại điểm đứt, MPa	Độ giãn dài khi đứt, %	Môđun đàn hồi, MPa
100/0	0,56	53,93	1,15	53,72	4,61	804,77
98/2	0,50	51,77	1,22	51,30	4,88	781,60
96/4	0,57	48,64	1,87	47,87	7,48	754,09
94/6	0,56	46,33	4,19	46,13	16,74	679,94
92/8	0,54	44,18	9,33	43,92	37,30	613,93
90/10	0,47	40,18	20,08	39,49	80,31	554,71
88/12	0,49	37,14	23,79	36,71	95,17	490,39

## 4. KẾT LUẬN

Đã tạo được các tấm màng PLLA dẻo hóa với hàm lượng khác nhau của chất dẻo hóa PEG khối lượng phân tử trung bình 1000 g.mol<sup>-1</sup> bằng kỹ thuật ép nhiệt. Nhiệt độ hóa thủy tinh, nhiệt độ nóng chảy của các mẫu PLLA dẻo hóa giảm mạnh theo sự tăng của hàm lượng PEG đưa vào vật liệu, trong khi mức độ kết tinh của chúng tăng đáng kể. PLLA dẻo hóa

trở nên kém bền nhiệt hơn do PEG bắt đầu bị phân hủy khi nhiệt độ vượt quá 200 °C. Quá trình nhiệt phân hủy đối với PLLA dẻo hóa gồm 2 pha với tốc độ phân hủy khác nhau do chất dẻo hóa không thể trộn lẫn đồng đều trong vùng PLLA kết tinh.

Vật liệu PLLA dẻo hóa trở nên dai hơn, trong khi độ bền kéo và môđun đàn hồi của chúng giảm xuống. Cùng với sự gia tăng hàm lượng PEG, độ giãn dài khi đứt của PLLA dẻo hóa tăng mạnh, lên

đến trên 80 %, tức khoảng 17 lần khi hàm lượng PEG là 10 %. Việc tăng quá cao lượng PEG làm giảm nhanh độ bền kéo. Như vậy, chỉ nên xem xét sử dụng hàm lượng chất dẻo hóa thấp dưới 6 % để thu được vật liệu PLLA có độ dai cao trong khi độ bền kéo của nó chỉ giảm nhẹ phù hợp cho các ứng dụng đòi hỏi tính mềm dẻo.

**Lời cảm ơn:** Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ một phần kinh phí nghiên cứu từ đề tài KHCN cấp Bộ, mã số DTCB/11/08-01.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Garlotta. *A literature review of poly(lactic acid)*, J Polym. Environ., **9**, 63-84 (2001).
2. DE. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall. *Poly(lactic acid) Technology in Natural Fibers*, Biopolymers and Biocomposite, CRC Press, 527-577 (2005).
3. LT Lima, R. Aurasb, M. Rubinob. *Processing technologies for poly(lactic acid)*, Progress in Polymer Science, **33(8)**, 820-852 (2008).
4. H. Mitomo, A. Kaneda, T. M. Quynh, N. Nagasawa, F. Yoshii. *Improvement of heat stability of poly(L-lactic acid) by radiation-induced crosslinking*, Polymer, **46**, 4695-4703 (2005).
5. Davis PA, Huang SJ, Ambrosio L, Ronca D, Nicolais L. *A biodegradable composite artificial tendon*, J. Mater. Sci.: Mater. Med., **3**, 359-364 (1991).
6. J. R. Dorgan, H. Lehermeir, M. Mang. *Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s*, J. Polym. Environ., **8(1)**, 1-9 (2000).
7. O. Martin, L. Avérous. *Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*, Polymer, **42**, 6209-6219 (2001).
8. N. Ljungberg, B. Wesselen. *The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)*, J. Appl. Polym. Sci., **86**, 1227-1234 (2002).
9. M. Murariu, ADS Ferreira, M. Alexandre, P. Dubois. *Poly(lactide)(PLA) designed with desired end-use properties. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances*, Polym. Adv. Technol., **19**, 636-646 (2008).
10. S. Jacobsen, HG. Fritz. *Plasticizing poly(lactide)-the effect of different plasticizers on the mechanical properties*, Polym. Engng. Sci., **39(7)**, 1303-1310 (1999).
11. M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Rulfleux, E. Wintemantel. *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1731-1738 (2003).
12. Z. Kulinski, E. Piorowska, K. Gadzinowska, M. Stasiak. *Plasticization of poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)*, Biomacromolecules, **7(7)**, 2128-2135 (2006).
13. Quynh TM, Mitomo H, Nagasawa N, Wada Y, Yoshii F, Tamada M. *Properties of crosslinked poly(lactides) (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability*, Eur. Polym. J., **43(5)**, 1779-1785 (2007).

Liên hệ: **Trần Minh Quỳnh**

Phòng Nghiên cứu Công nghệ bức xạ và Vật liệu,  
Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Minh Khai, Từ Liêm, Hà Nội.  
Email: tmqthuquynh@gmail.com  
Điện thoại: 04-37635223; Điện thoại: 01236385666.