

بررسی نقش جوانه زا و نرم کننده روی خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی پلی لاکتیک اسید

سید محمد کاظم فهری^{۱*}، سید مجتبی زبرجد^۲ و آندره آلاتزری^۳

چکیده

در این پژوهش به بررسی اثر دو نوع جوانه زا به نام های لاک^۴ و پلی دی لاکتیک اسید^۵ با درصدهای وزنی متفاوت روی خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی پلی لاکتیک اسید (PLA) پلاستیزه شده با ماده OLA با استفاده از آزمون های Differential Scanning Calorimetry , Dynamic Mechanical Thermal Analysis و کشش پرداخته شده است. نتایج بدست آمده نشان داد که در حضور ۲۰ درصد وزنی از OLA کرنش تا لحظه شکست^۶ به گونه قابل توجهی افزایش یافته و با این حال، باعث کاهش آنتالپی و درصد بلورینگی PLA می شود. برای مثال، در ترکیب ۲/۸ درصد لاک - ۵ درصد پلی دی لاکتیک اسید - ۲۰ درصد پلاستیزایزر، نرخ بلورینه شدن و آنتالپی در حدود نیمی از پلی لاکتیک خالص به ثبت رسید و برعکس با اضافه کردن عناصر جوانه زا هر دو پارامتر آنتالپی و بلورینگی به مقدار ۱۴/۷۵ ژول بر گرم و ۱۵/۸۶٪ افزایش پیدا کردند. هم چنین پایین ترین زمان بلورینه شدن و دمای شیشه ای شدن مربوط به ترکیب ۲/۸ درصد لاک - ۵ درصد پلی دی لاکتیک اسید - ۲۰ درصد پلاستیزایزر با عدد ۴۶ ثانیه بدست آمد.

واژه های کلیدی: پلی لاکتیک اسید، جوانه زا، نرم کننده، خواص مکانیکی، آنتالپی، نیمه عمر بلورینگی.

۱- دانشجوی دکتری پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه پیزا ایتالیا.

۲- استاد، دانشکده مهندسی - دانشگاه شیراز ایران.

۳- استاد، دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه پیزا ایتالیا.

*- نویسنده مسئول مقاله: s.fehri@studenti.unipi.it

⁴ - LAK

⁵ - PDLA

⁶ - Strain at break

پیشگفتار

در طی دهه های گذشته پلی لاکتیک اسید به عنوان جایگزینی مناسب برای محصولات پلیمری بازیافت ناپذیر معرفی شده است. تجدید پذیری، فرایند پذیری، سازگاری با پارامترهای محیط زیست، قیمت مناسب و اصلاح پذیر بودن خواص فیزیکی و مکانیکی از مهم ترین دلایل برای این جایگزینی بشمار می روند. هرچند وجود برخی از محدودیت های فیزیکی - مکانیکی از قبیل انعطاف پذیری ضعیف، پایداری حرارتی کم و کندی زمان بلورینه شدن عواملی هستند که کاربرد این ماده را با محدودیت های جدی مواجه ساخته است [۱-۳].

در طی سال های گذشته تلاش های متعددی بمنظور غلبه بر این محدودیت ها صورت گرفته است که در این باره می توان به اضافه کردن عوامل نرم کننده و جوانه زا به زمینه پلی لاکتیک اسید و یا حتی ترکیب پلی لاکتیک اسید با سایر پلیمرها اشاره کرد [۲-۴].

در این تلاش ها از نرم کننده هایی مانند پلی اتیلن گلیکول^۱، الیگومریک لاکتیک اسید^۲ و نیز جوانه زاهایی همچون کربنات کلسیم و تالک استفاده گردیده و تا حدودی خواص ذکر شده بهبود یافته است [۵].

بنا بر پژوهش های انجام شده، با افزودن عامل جوانه زا میزان بلورینه شدن ساختار و مدول مکانیکی افزایش یافته در حالی که افزودن عامل روان کننده اثر کاملاً معکوسی در ساختار می گذارد [۳]. برای مثال، نتایج بدست آمده از پژوهش های کاتالین هالاز^۳ [۶] مشخص کرد که اضافه نمودن ۱ درصد وزنی از سلولز همراه با پلی اتیلن گلیکول باعث کاهش تردی و افزایش انعطاف پذیری ساختار پلی لاکتیک اسید می گردد.

همچنین، مطالعات لیو^۴ [۷] بر خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت پلی لاکتیک اسید/سویا نشان داد که سیتروفلیکس^۵ و گلی کلوب^۶ دارای اثر کاهنده بر دمای شیشه ای شدن و دمای ذوب هستند.

با وجود پژوهش های گسترده در جهت بهبود خواص پلی لاکتیک اسید، کم تر تلاشی در جهت بررسی اثر همزمان عوامل نرم کننده و جوانه زا در ساختار و خواص آن بکار گرفته شده است. بنابراین، در این پژوهش به بررسی همزمان هر دو پارامتر جوانه زا و نرم کننده پرداخته می شود.

نرم کننده معرفی شده در این پژوهش (OLA) دارای ساختار انطباق پذیر با ساختار پلی لاکتیک اسید می باشد به گونه ای که با فراهم کردن شرایط لغزش زنجیره های پلیمری، باعث افزایش قابل توجه خاصیت کشش طولی شده است. همچنین، شفافیت نمونه را حفظ کرده و قابلیت تجدید پذیری را به گونه کامل دارا می باشد [۶]. همچنین، لاک و پلی دی لاکتیک اسید به عنوان دو جوانه زا موثر برای پلی لاکتیک اسید معرفی شده که با کمک به نرخ رشد اسفرولایت، باعث افزایش بلورینگی در زمینه پلی لاکتیک اسید خواهند شد [۸]. با این فرض که عمده تاثیر پلی دی لاکتیک اسید بر کاهش زمان کریستاله شدن خواهد بود [۹].

مواد و روش پژوهش

پلی لاکتیک اسید بکار رفته در این پژوهش از فرآورده های شرکت Nature Works USA با نام تجاری PLA2003D دارای وزن مولکولی ۲۰۰/۰۰۰ گرم بر مول و دمای ذوب ۲۱۰ درجه سانتی گراد و دمای شیشه ای ۵۵ تا ۵۸ درجه سانتی گراد می باشد.

OLA، تهیه شده از شرکت Condensia Quimica با نام تجاری (GLYPLAST[®]OLA8) و دارای دانسیته ۱/۱۱ گرم بر سانتی متر مکعب و ویسکوزیته ۲۲/۵ میلی متر مربع بر ثانیه می باشد. لاک، از تولیدات شرکت Takemoto oil&fat با نام تجاری LAK301 و دارای دانسیته ۱ گرم بر سانتی متر مکعب نیز مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۱ جزئیات مواد مرکب تولیدی را نمایش می دهد.

^۱- Poly ethylene-glycol (PEG 400)

^۲- Oligomeric lactic acid

^۳- Halász K.

^۴- Liu B.

^۵-Citroflex

^۶- Glycolube

جدول ۱- ترکیب کامپوزیت ها.

شماره نمونه	ترکیب کامپوزیت (درصد وزنی)			
	PLA	OLA8	LAK	PDLA
STD1	۹۰	۱۰	-	-
STD2	۷۸/۲	۲۰	-	۱/۸
STD3	۷۲/۲	۲۰	۲/۸	۵
STD4	۷۰	۲۰	۵	۵
STD5	۷۵	۲۰	۵	-

نمونه سازی

ماده مرکب زمینه PLA تقویت شده با درصدهای وزنی متفاوت از LAK, PDLA و OLA با استفاده از فرایند اکستروژن و تزریق تولید شدند.

فرایند اکستروژن به وسیله دستگاه HaakeRheomex CTW 5 conical twin- MiniLab II screw extruder (ساخت آلمان) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد و دور موتور ۹۰ به مدت زمان ۱ دقیقه انجام شده است. جهت انجام این فرایند ابتدا مواد اولیه در داخل کوره خلاء در دمای ۶۰ درجه با فشار ۱ میلی متر جیوه به مدت ۴ روز قرار گرفته تا هر گونه آثار جذب رطوبت به گونه کامل از بین برود. پس از فرایند اکستروژن، مواد مذاب به وسیله سیلندر مخصوص به داخل قالب تزریق وارد شد. سپس در شرایط کاری، فشار ۶۵۰ بار، دمای قالب ۳۵ درجه و برای ۱۵ ثانیه شروع به تولید نمونه‌های کامپوزیتی بر اساس استاندارد ASTM D638 V کرد. تمامی نمونه ها بمنظور جلوگیری از جذب رطوبت داخل بسته بندی های وکیوم قرار گرفتند.

آزمون رفتار حرارتی

بمنظور بررسی خواص حرارتی از دستگاه Differential Scanning Calorimetry (DSC Q200 TA) و بر اساس دستور کار زیر استفاده شد:

سیکل نخست: گرمایش از دمای ۲۰ به دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه و سپس کاهش دما تا ۱۰۵ درجه سانتی گراد با سرعت ۷۰ درجه بر دقیقه بمنظور رسیدن به ساختار کاملاً آمورف.

سیکل هم‌دما: قراردادن نمونه در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه به منظور تعیین رفتار بلورینگی.

سیکل دوم: گرمایش از دمای ۲۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه بمنظور تعیین رفتارهای حرارتی شامل دمای شیشه ای شدن، دمای کریستاله شدن، دمای ذوب، آنتالپی ذوب و آنتالپی بلورینگی.

آزمون کشش

آزمون کشش در دمای محیط و با سرعت ۱۰ میلی متر بر دقیقه به وسیله دستگاه کشش اینستروم ۴۳۲۰ انجام و سپس به وسیله نرم افزار مربوطه مورد آنالیز قرار گرفت. بمنظور کاهش ضریب خطا، نتایج بدست آمده میانگینی از ۶ بار تکرار آزمون می‌باشد.

آزمون رفتار حرارتی - مکانیکی

بمنظور بررسی نقش جوانه زها و نرم کننده بر روی رفتار ویسکو الاستیک PLA از آزمون^۱ DMTA و با کمک دستگاه Eplexor 100N GABO استفاده گردید. بدین منظور، مواد مرکب تولید شده با فرکانس ۱ هرتز و سرعت گرمایش ۲ درجه بر دقیقه از محدوده دمایی ۱۰۰- تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد آزمون قرار گرفتند.

¹-Dynamic Mechanical Thermal Analysis

نتایج

- خصوصیات کششی

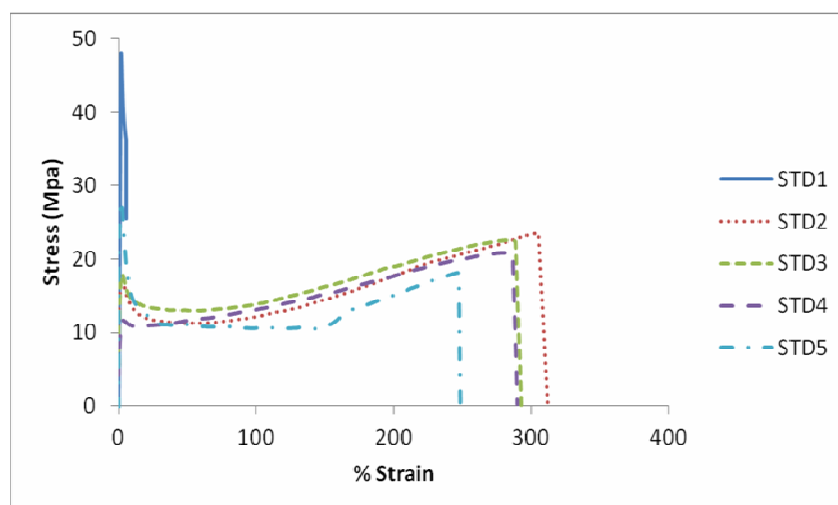
بر اساس مکانیزم عملکرد مواد نرم کننده، با اضافه شدن ذرات نرم کننده به زمینه، نیروی بین زنجیره های پلیمری کاسته شده و باعث تسهیل لغزش زنجیره ها روی هم می گردد. پس در نتیجه این عملکرد مدول الاستیک کاهش می یابد و سیستم با قرار گرفتن زیر تنش در جهت افزایش طول بیشتر عمل خواهد کرد. از سوی دیگر، با اضافه شدن ذرات جوانه زا، مکانیزم رشد اسفروولایتها تشدید شده و ساختار به سمت صلبیت پیش رفته و بنابراین، عکس مکانیزم عملکرد مواد نرم کننده مشاهده می شود [۱۰، ۱۱]. نتایج مربوط به وابستگی مدول، تنش تسلیم، تنش شکست و افزایش طول PLA به درصد وزنی جوانه زا و مواد نرم کننده در جدول ۲ و شکل ۱ آورده شده است.

با توجه به نتایج و چنانچه که انتظار می رفت تغییرات در خواص کششی ماده زمینه، تابع میزان و نوع ماده نرم کننده و جوانه زا می باشد. به گونه ای که نمونه هایی با ۲۰ درصد وزنی OLA دچار افت شدیدی در مدول یانگ و در پی آن افزایش درصد ازدیاد طول گردیده اند. همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، در طی فرایند آزمون کشش، تمام نمونه ها با رفتاری مشابه با مواد گرما نرم نیمه بلورین، مراحل گلوپی شدن و کشش سرد را نمایش می دهند [۱۲].

با مقایسه نمونه های ۲ و ۳ (با محتوی ثابت ۲۰ درصد وزنی OLA) که در آن نوع و میزان هر دو ماده جوانه زا افزایش یافته است، مشاهده شد که با افزایش مدول و کاهش مختصری در درصد ازدیاد طول ظاهر می شود که

جدول ۲ - نتایج آزمون کشش در دمای محیط با سرعت ۱۰ میلی متر بر ثانیه.

شماره نمونه	خواص مکانیکی			
	E [GPa]	σ_y [MPa]	σ_U [MPa]	EL [%]
STD1	۲/۷	۴۷	۳۸	۵/۶
STD2	۱/۲۴	۱۶	۲۳	۳۱۰
STD3	۲	۱۸	۲۳	۲۸۵
STD4	۱/۲	۱۱/۲	۲۰	۲۷۸
STD5	۲,۲	۲۸	۱۸	۲۴۷



شکل ۱- نمودار تنش- کرنش پلی لاکتیک اسید در درصدهای گوناگونی از جوانه زا و پلاستی سایزر.

درباره دمای شیشه‌ای شدن کم‌ترین مقدار ماده نرم کننده جهت کاهش دمای شیشه‌ای ۲۰ درصد وزنی می باشد که توانسته این دما را حدود ۱۲ درجه سانتی گراد کاهش دهد. از سوی دیگر، حضور جوانه‌زها در ترکیبی از ۲۰ درصد وزنی از ماده نرم کننده، تاثیر شایان توجهی در تغییرات دمای شیشه‌ای شدن نخواهند داشت.

-رفتار حرارتی-

همان گونه که پیش تر اشاره شد، مواد نرم کننده باعث افزایش توانایی حرکت زنجیره های پلیمری می‌شوند. بنابراین، کاهش آنتالپی ذوب قابل پیش‌بینی خواهد بود. در حالی که عوامل جوانه زا با ایجاد ساختار بلورینه افزایش آنتالپی ذوب را سبب می‌شوند [۱۴،۱۵].

با بررسی نتایج اکتباس شده بوسیله آزمون DSC در جدول شماره ۴ و شکل ۲، می توان نتیجه گرفت که هر دو پارامتر آنتالپی ذوب و بلورینگی دارای رابطه معکوس با مقدار ماده نرم کننده زمینه دارند. گرچه افزایش درصد بلورینگی و آنتالپی در نمونه ۵ نشان می دهد که پلی دی لاکتیک اسید در بعضی موارد دارای اثر منفی روی رفتار بلورینگی PLA بوده و لاک به عنوان عاملی موثرتر در فرایند جوانه‌زنی رفتار می‌کند [۱۶].

همان گونه که از جدول ۵ مشخص است تمام نمونه‌های حاوی نرم کننده کاهش چشمگیری در نیمه عمر بلورینه شدن نسبت به پلی لاکتیک خالص (۳۷/۵ دقیقه) از خود بروز داده و نیز با بررسی بیش‌تر می توان استنباط کرد پلی دی لاکتیک اسید نقش برجسته تری نسبت به لاک در کاهش نیمه عمر کریستاله شدن داشته است. برای مثال، با حذف PDLA از نمونه شماره ۴ زمان لازم برای نیمه عمر بلورینگی در نمونه شماره ۵ به میزان ۱۳ ثانیه افزایش می یابد. این مطلب به وسیله هونلت^۴ [۹] نیز به خوبی بیان شده است که عمده اثر پلی دی لاکتیک اسید روی کاهش نیم عمر بلورینگی در زمینه پلی لاکتیک اسید می باشد و پلی دی لاکتیک اسید در درصدهای پایین تر از ۵ درصد تاثیر ناچیز و در برخی موارد اثر منفی بر سایر خواص حرارتی و مکانیکی دارد.

این تحولات می تواند ناشی از اثر حضور جوانه زا در زمینه باشد. در حقیقت، حضور جوانه زا باعث سوق دادن زمینه به سمت اسفرولایت های ریزتر می شود که در نهایت، منجر به افزایش درصد بلورینگی و صلب تر شدن PLA می‌گردد [۱۱،۱۰].

عملکرد بالا منطبق با سایر نتایج بدست آمده بر کامپوزیت های پلی لاکتیک اسید می باشد. برای مثال و بر اساس نتایج بدست آمده به وسیله ژایو^۱ [۱۱] نرخ بلورینگی با افزودن جوانه زا به زمینه به شدت افزایش می یابد و همچنین، سانگ^۲ [۱۰] نشان داد که ساختار بلورینه در پلی لاکتیک اسید با افزودن جوانه زا ترویج بیشتری پیدا خواهد کرد.

با توجه به نتایج جدول ۲ می‌توان ذکر کرد که اثر لاک بر خواص کششی نسبت به پلی دی لاکتیک اسید برجسته تر است. دلایل این تفاوت عملکرد، می‌تواند مربوط به تمایل کمتر لاک به کلوخه شدن در زمینه باشد و نیز می‌توان نتیجه گرفت که کم‌ترین مقدار موثر برای عملکرد پلی دی لاکتیک اسید به عنوان جوانه زا می بایست بیش از ۵ درصد باشد تا باعث شکل‌گیری ساختار آستروکمپلکس^۳ بمنظور ایجاد سطح تماس مناسب جهت جوانه زایی شود [۹،۸].

-رفتار ویسکو الاستیک

نتایج بدست آمده از آزمون DMTA مواد مرکب زمینه PLA شامل مدول الاستیک، فاکتور اتلافی و دمای شیشه‌ای شدن در جدول ۳ ذکر شده است. با مقایسه نمونه ۱ (حاوی ۱۰ درصد وزنی OLA) با سایر نمونه‌ها (حاوی ۲۰ درصد وزنی OLA) می‌توان به خوبی به مکانیزم عملکرد ماده نرم کننده در کاهش مدول پی برد.

در مبحث فاکتور اتلافی بنابر نتایج بدست آمده، پلیمرهایی با ساختار آمورف می بایست شاخصه‌هایی با شدت و اندازه بیش‌تری نسبت به ساختارهای بلورین ارایه دهند [۱۳]. همان گونه که در جدول ۳ نشان داده شد، بالاترین فاکتور اتلافی برای نمونه ۱ بدون داشتن مواد جوانه زا ثبت گردیده است.

¹-Gao X.

²- Sang I.

³-asterecomplex

⁴-Huneault A.

جدول ۳ - نتایج آزمون DMTA

شماره نمونه	E' [Gpa]	Tan δ	Tg [°C]
STD1	۲/۴	۳/۳	۵۷
STD2	۱/۳	۲/۴	۴۷
STD3	۱/۷	۱/۹	۴۵
STD4	۱/۹	۱/۷	۴۵
STD5	۲/۴	۳/۰۹	۴۷

جدول ۴ - نتایج آزمون DSC

شماره نمونه	ΔH_m [J/g]	(%*C) درصد بلورینگی
STD1	۲۳/۳۸	۲۵/۱۴
STD2	۲۱/۴۴	۲۳/۰۵
STD3	۱۲/۲۳	۱۳/۱۵
STD4	۱۴/۷۵	۱۵/۸۶
STD5	۱۶/۱۹	۱۷/۴۱

آزمون های مکانیکی و حرارتی مورد مطالعه قرار گرفتند.

نتایج بدست آمده از این پژوهش عبارتند از:

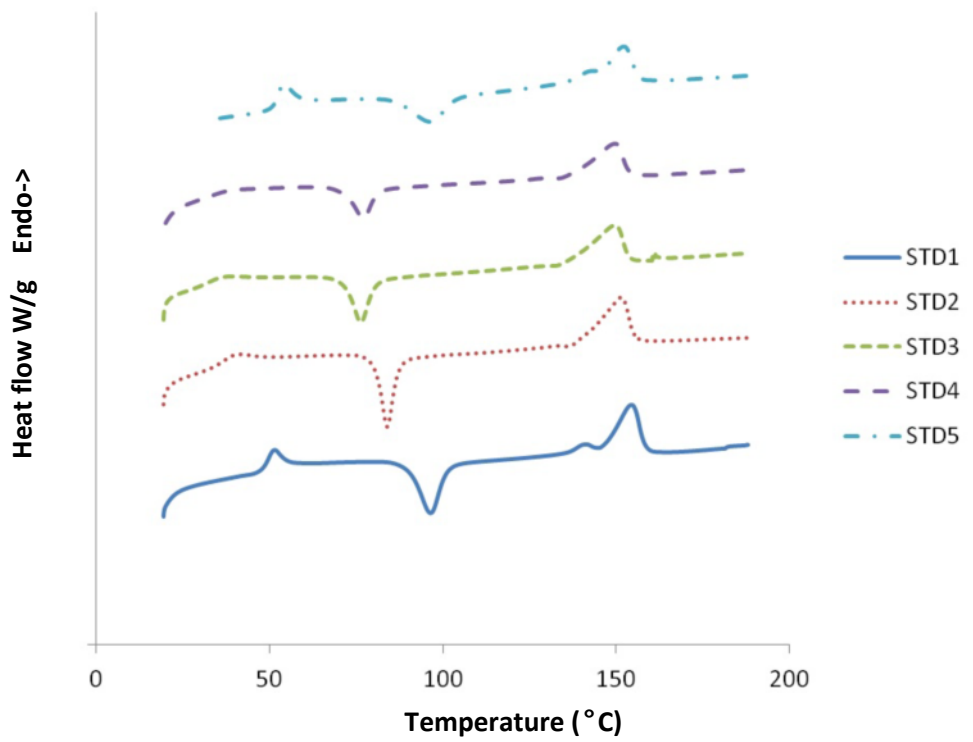
- حضور ۲۰ درصد وزنی از OLA نقش موثری در افزایش انعطاف پذیری PLA دارد.
- تاثیر جوانه‌زاها روی رفتار حرارتی و مکانیکی یکسان نمی‌باشد به گونه ای که لاک تاثیر بیش‌تری نسبت به پلی دی لاکتیک اسید در روند جوانه زایی دارد.
- اگر چه لاک و پلی دی لاکتیک اسید هر دو در کاهش زمان بلورینه شدن نقش داشته اند، اما نقش پلی دی لاکتیک اسید برجسته تر است.

همان گونه که از جدول ۵ مشخص است تمام نمونه‌های حاوی نرم کننده کاهش چشمگیری در نیمه عمر بلورینه شدن نسبت به پلی لاکتیک خالص (۳۷/۵ دقیقه) از خود بروز داده و نیز با بررسی بیش‌تر می توان استنباط کرد پلی دی لاکتیک اسید نقش برجسته تری نسبت به لاک در کاهش نیمه عمر کریستاله شدن داشته است. برای مثال، با حذف PDLA از نمونه شماره ۴ زمان لازم برای نیمه عمر بلورینگی در نمونه شماره ۵ به میزان ۱۳ ثانیه افزایش می یابد. این مطلب به وسیله هونلت^۱ [۹] نیز به خوبی بیان شده است که عمده اثر پلی دی لاکتیک اسید روی کاهش نیم عمر بلورینگی در زمینه پلی لاکتیک اسید می باشد و پلی دی لاکتیک اسید در درصدهای پایین تر از ۵ درصد تاثیر ناچیز و در برخی موارد اثر منفی بر سایر خواص حرارتی و مکانیکی دارد.

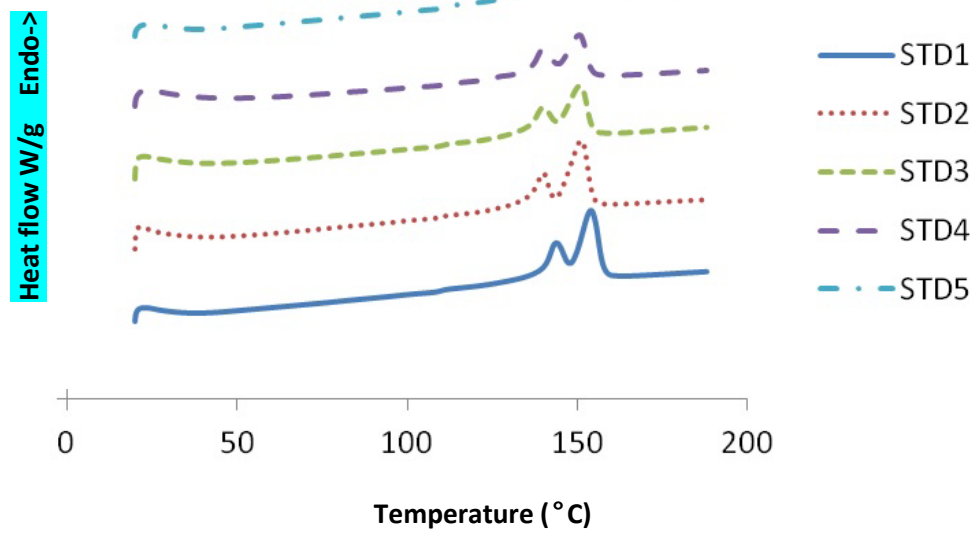
نتیجه گیری

در این پژوهش بمنظور بررسی نقش جوانه زاها در زمینه نرم شده PLA، نمونه های نرم شده پلی لاکتیک اسید با درصدهای گوناگونی از دو نوع جوانه زا تحت

¹ -Huneault A.



(الف)



(ب)

ب): سیکل دوم گرم

شکل ۲- رفتار حرارتی کامپوزیت های پلی لاکتیک اسید در آزمون DSC : (الف): سیکل اول سرد شدن، (ب): سیکل دوم گرم شدن.

جدول ۵ - نتایج آزمون DSC در شرایط هم دما

شماره نمونه	$t^{1/2}$ [min]
STD1	n.d*
STD2	۲/۳۲"
STD3	۰/۴۶"
STD4	۰/۴۸"
STD5	۱/۰۱"

*n.d : non detected

References

- 1- D.Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), Polymers and the Environment Vol. 9, pp 63-84, 2001.
- 2- G. Cassanas, Vert M, Effects of Morphology, Conformation and Configuration on the IR and Raman Spectra of Various Poly(Lactic acid) Polymer Vol. 39(2), pp 267-273, 1998.
- 3- L. Lim, Processing Technologies for Poly(lactic acid) Polymer Science Vol.33, pp 820-852, 2008.
- 4-Natural Works® Technology Focus Report: Blends of PLA with Other Thermoplastics, 2007.
- 5-F. Hassouna, New approach on the Development of Plasticized Polylactide (PLA): Grafting of poly(Ethylene Glycol) (PEG) Via Reactive Extrusion, European Polymer Journal Vol.47, pp 2134-2144, 2011.
- 6- K. Halász, Plasticized Biodegradable Poly(lactic acid) Based Composites Containing Cellulose in Micro- and Nanosize, Hindawi Publishing Cooperation Journal of Engineering : p 9, 2013.
- 7- B.Liu, Synergetic Effect of Dual Compatibilizers on in situ Formed poly (Lactic Acid)/soy protein Composites, Industry Engineering Chemistry Vol. 49, pp 6399-6406, 2010.
- 8- M. Rajeev, K. Vineet K., B. Haripada "Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review" Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews , Vol. 45, Issue 4, 2005
- 9- A.Huneault, Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(Lactic Acid), Polymer Vol.48, pp 6855-6866, 2007.
- 10- I. Sang, Effect of Biobased and Biodegradable Nucleating Agent on the Isothermal Crystallization of poly(lactic acid), Korean Journal of Chemistry and Engineering Vol. 25(3), pp 599-608, 2008.
- 11- X.Gao, A Mphiphilic Poly(lactic acid)-Hyperbranched Polyglycerol Nanoparticles as a Controlled release system for poorly Water-Soluble Drugs: Physicochemical Characterization, Pharmacy and Pharmacology Vol.63, pp 757-764, 2011.
- 12- G. McCrum, P. Buckley, and B. Bucknall, Principal of polymer engineering, second edition, Oxford Science Publications, New York, pp 117-128, 2006.
- 13- V. Klepko, Energy Dissipation and Modulus Defect in Heterogeneous Systems Based on Flexible-Chain linear Polymers, Vysokomolekulyarnye Soedineniya Ser B Vol.49-1, pp 139-143, 2007.
- 14- B. Suksut, Crystallization Behavior of Poly(Lactic Acid)/Titanium Dioxide Nanocomposites , Polymers and the Environment Vol. 19, pp 288-296, 2011
- 15 R.L. Shogren, W.M. Doane, D. Garlotta, J.W. Lawton, J.L. Willett, Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/Poly(Hydroxyester-Ether) Composite Bars in Soil, Polymer Degradation and Stability, Volume 79, Issue 3, Pages 405-411, 2003.
- 16- J. Muller, Isothermal Cold-Crystallization of PLA/PBAT Blends With and Without the Addition of Acetyl Tributyl Citrate Macromolecular Chemistry Physics Vol.213, pp 36-48, 2012.
- 17- B. Harte, An Overview of Polylactides as Packaging Materials Macromolecular Bioscience Vol. 4, pp 835-64, 2004.