

POLY(D, L-LACTIC ACID): POLYMER PHÂN HỦY SINH HỌC TỔNG HỢP THEO PHƯƠNG PHÁP TRÙNG NGỪNG TRỰC TIẾP

POLY(D, L-LACTIC ACID): BIODEGRADABLE POLYMER IS SYNTHESIZED BY DIRECT POLYCONDENSATION

Phan Thế Anh, Nguyễn Đình Lâm

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; ndlam@dut.udn.vn

Tóm tắt - Poly(D, L-lactic acid) (PDLLA) được tổng hợp theo phương pháp trùng ngưng trực tiếp D, L-lactic acid với việc sử dụng SnCl₂ làm xúc tác, p-xylene làm tác nhân tạo hỗn hợp đẳng phí với nước và Nitơ làm tác nhân lôi cuốn nước. Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến khối lượng phân tử và hiệu suất phản ứng đã được nghiên cứu chi tiết. Với 20 ml lactic acid ban đầu, khối lượng phân tử trung bình số của polymer thu được ($M_n = 3817$) và hiệu suất phản ứng (77%) đạt giá trị lớn nhất sau 25h tổng hợp với 26 mL xylene và 1% xúc tác trong môi trường khí Nitơ. Cấu trúc hóa học và tính chất nhiệt của PDLLA đã được đánh giá bằng phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt trọng lượng. Khối lượng phân tử trung bình số của sản phẩm được tính toán từ độ nhớt của nó đo được bằng nhớt kế mao quản.

Từ khóa - polymer phân hủy sinh học, poly(D, L-lactic acid), trùng ngưng trực tiếp, tác nhân tạo đẳng phí, tác nhân lôi cuốn.

1. Giới thiệu

Trong hai thập kỷ qua, vật liệu polymer tổng hợp đi từ nguyên liệu hóa thạch như polyethylene, polypropylene, polystyrene, poly (ethylene terephthalate)... đã nhận được rất nhiều sự quan tâm của các ngành công nghiệp vì những đặc tính vượt trội của chúng: khối lượng riêng thấp, độ bền cơ học cao, có tính cách điện, cách nhiệt tốt và đặc biệt là giá thành thấp, tốc độ sản xuất lớn. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của loại vật liệu này là cực kỳ khó phân hủy trong môi trường tự nhiên khi chúng không còn sử dụng. Điều này gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường, một vấn đề đang nhận được sự quan tâm đặc biệt của toàn thế giới. Trong những năm gần đây, các loại polymer được sản xuất từ nguồn nguyên liệu thiên nhiên như: poly(lactic acid) (PLA), poly(glycolic acid) (PGA), polyhydroxyalkanoate (PHA) được quan tâm sử dụng, bởi ngoài khả năng phân hủy sinh học làm giảm thiểu lượng rác thải thì quá trình phát triển sản xuất các loại polymer này cũng đồng nghĩa với quá trình phát triển diện tích trồng trọt để cung cấp nguyên liệu. Việc làm này góp phần cải thiện môi trường ô nhiễm hiện nay.

Trong số các loại polymer phân hủy sinh học, polylactic acid là polymer được sử dụng rộng rãi (khoảng 200.000 tấn/năm) do chúng có độ bền cơ lý cao, có khả năng tương hợp với giấy để sản xuất bao bì thực phẩm và quan trọng là dễ dàng biến tính để thay đổi tính chất sản phẩm [1], [2]. PLA là một polyester mạch thẳng, được tổng hợp theo hai con đường: trùng ngưng trực tiếp từ lactic acid và trùng hợp mở vòng lactide [3], [4]. Với phương pháp trùng hợp mở vòng lactide, polymer thu được có khối lượng phân tử cao và đây cũng là phương pháp được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất PLA [5]. Tuy nhiên, giá thành cao của nguyên liệu và sự phức tạp của công nghệ sản xuất đã đẩy giá sản phẩm tăng gấp 3 - 10 lần so với các polymer có nguồn gốc từ dầu mỏ [6]. Trong trường hợp trùng ngưng

Abstract - Poly(D, L-lactic acid) (PDLLA) is synthesized by direct polycondensation of D,L-lactic acid with SnCl₂ as catalyst, p-xylene as azeotropic agent and nitrogen as a purging agent. The effect of polycondensation conditions on molecular weight and yield is studied in detail. By using 20 ml lactic acid as reactant, we can obtain the maximum number average molecular weight ($M_n = 3817$) and the highest yield (77%) after 25h of reaction with 26 mL of xylene and 1wt.% of SnCl₂ under nitrogen. The chemical structure and thermal properties of PDLLA are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and by thermogravimetric analysis (TGA) respectively. The number average molecular weights of product are calculated from their viscosities measured by capillary viscometer.

Key words - biodegradable polymer, poly(D, L-lactic acid), direct polycondensation, azeotropic agent, purging agent.

trực tiếp, nguyên liệu monomer sử dụng có giá thành rẻ nhưng polymer tạo thành lại có khối lượng phân tử thấp [2], [7]. Các polymer thu được từ trùng ngưng trực tiếp thường không tìm được các ứng dụng thực tế bởi chúng có tính chất cơ lý thấp. Tuy nhiên, cũng cần chú ý rằng các PLA có khối lượng phân tử thấp là nguyên liệu để tạo ra các dimer vòng (ở đây là lactide), mà các dimer vòng lại là nguyên liệu chính cho quá trình tổng hợp PLA có khối lượng phân tử cao. Bên cạnh đó, PLA có khối lượng phân tử thấp cũng dễ dàng chuyển thành PLA có khối lượng phân tử cao nhờ tác nhân nối dài mạch [8].

Trong nghiên cứu này, nhựa poly(D, L-lactic acid) được trùng ngưng trực tiếp từ monomer tương ứng là axit D, L-lactic với việc sử dụng SnCl₂.2H₂O làm xúc tác, xylene làm dung môi tạo hỗn hợp đẳng phí với nước và Nitơ làm môi trường khí trơ đồng thời là tác nhân tăng hiệu quả tách nước. Vì phản ứng tổng hợp PDLLA là một phản ứng thuận nghịch nên các yếu tố như thời gian phản ứng, hiệu quả tách nước khi thay đổi hàm lượng xylene có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất và chất lượng của polymer tạo thành. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến phản ứng trùng ngưng. Cấu trúc của sản phẩm tạo thành được xác định thông qua phổ hồng ngoại (FT-IR). Tính chất nhiệt được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA).

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Lactic acid (85,5 ÷ 90%) của hãng Guangdong Guanghua Chemical Factory, p-xylene (> 99%) của hãng BDH Chemicals Ltd Poole England và xúc tác SnCl₂.2H₂O của hãng Merck được sử dụng để tổng hợp nhựa PLA. Axeton (> 99,5%) của hãng BDH Chemicals Ltd Poole England được sử dụng để thu hồi sản phẩm sau tổng hợp.

Chloroform ($\geq 99\%$) của hãng Sigma-Aldrich được sử dụng trong quá trình xác định độ nhớt của PLA. Các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không qua công đoạn xử lý nào.

2.2. Tổng hợp PLA

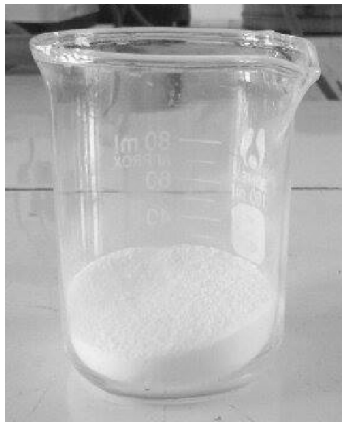
Bước 1: Tiền trùng ngưng tạo monoester

Hỗn hợp gồm 20mL lactic acid và 26mL p-xylene được cho vào bình cầu 3 cổ loại 250mL, có hệ thống khuấy sinh hàn và đường dẫn khí N_2 . Tiến hành khuấy để lactic acid tan hoàn toàn trong p-xylene. Hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ 95 – 97°C trong 4h để tách loại một phần nước trong nguyên liệu monomer ban đầu và hình thành các monoester cho quá trình đa tụ sau.

Bước 2: Đa tụ sâu tạo polymer

Sau 4h, 0,2g (tương ứng 1% khối lượng so với monomer) xúc tác $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ được cho vào hỗn hợp, đồng thời tăng nhiệt độ phản ứng lên 143 - 145°C. Ở nhiệt độ này, nước sinh ra do quá trình đa tụ được tách loại nhờ tạo hỗn hợp đẳng phí với xylene thông qua bộ sinh hàn hồi lưu và bộ tách nước. Lượng xylene chỉ cho vào một lần trong giai đoạn đầu phản ứng và cuối quá trình thì chỉ còn một lượng nhỏ xylene trong sản phẩm. Kết thúc phản ứng, PLA được kết tủa trong axeton, rửa sạch vài lần với nước cất để loại bỏ hết $SnCl_2$ và các tạp chất rồi sấy khô đến khối lượng không đổi.

Các yếu tố như: thời gian phản ứng (15h, 20h, 25h, 30h), hàm lượng xúc tác (0,5%, 1%, 2%) và hàm lượng xylene (13mL, 26mL, 52mL) được khảo sát nhằm tìm điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp nhựa PLA. Hình 1 thể hiện sản phẩm PLA thu được trong điều kiện phòng thí nghiệm tại Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng.



Hình 1. Mẫu PLA thu được từ phòng thí nghiệm Polymer, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

2.3. Các kỹ thuật đo để đánh giá đặc trưng của sản phẩm

Phổ hồng ngoại được đo trên thiết bị Thermo Nicolet iS10-Thermo Scientific bằng cách trộn PLA với muối KBr rồi ép thành tấm. Phổ được ghi trong vùng có số sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} với 64 lần quét và độ phân giải 4 cm^{-1} . Tính chất nhiệt của sản phẩm được xác định trên thiết bị STA 6000 với khối lượng mẫu khoảng 10 mg. Quá trình được thực hiện dưới dòng Nitơ với lưu lượng 100 mL/phút trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 500°C, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút. Khối lượng phân tử trung bình số (M_n) của PDLLA được xác định thông qua độ nhớt nội $[\eta]$ của dung dịch PDLLA trong chloroform. Thời gian chảy trong ống mao quản của nhớt kế mao quản Ubbelohde ($K = 0,1065mm^2/s^2$), đối với dung môi được ký

hiệu là t_0 , đối với dung dịch polymer là t . Như vậy, độ nhớt tương đối (η_{rel}) là tỷ số giữa t/t_0 , độ nhớt riêng (η_{sp}) là tỷ số giữa $(t-t_0)/t_0$. Độ nhớt nội $[\eta]$ được ngoại suy về nồng độ $C=0$ của phương trình độ nhớt quy đổi ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$) và phương trình độ nhớt logaric ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$). Phương trình thực nghiệm Mark-Houwink của PDLLA trong dung môi chloroform ở $25 \pm 0,1^\circ C$ được viết như sau [9], [10]:

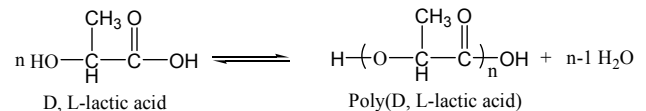
$$[\eta] = 2.21 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0.77}$$

Hiệu suất của phản ứng được tính toán theo tỷ số của khối lượng polymer thu được sau quá trình tổng hợp trên khối lượng của monomer ở dạng tinh khiết (vì độ tinh khiết của lactic acid thương mại là 85,5÷ 90%, để đơn giản cho việc tính toán ở đây chúng tôi chọn mức độ tinh khiết của monomer ban đầu là 85%).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hiệu suất phản ứng và khối lượng phân tử trung bình số

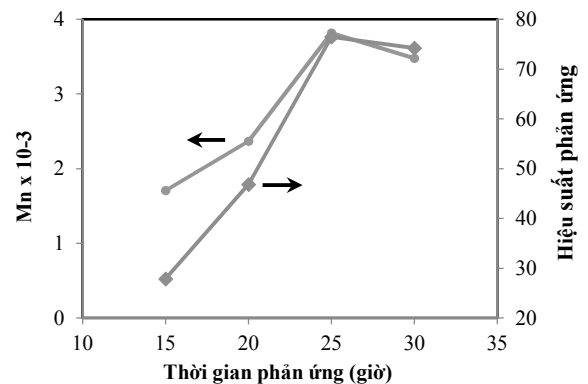
Phản ứng trùng ngưng trực tiếp axit D, L-lactic để tạo thành PDLLA được biểu diễn theo phản ứng sau:



Ảnh hưởng của thời gian phản ứng, hàm lượng xylene, hàm lượng xúc tác đến hiệu suất phản ứng và khối lượng phân tử trung bình số được khảo sát trong điều kiện cố định các thông số còn lại.

3.1.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất và khối lượng phân tử của polymer, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp ở 15h, 20h, 25h và 30h trong điều kiện giữ nguyên hàm lượng xylene là 26 mL và 1% xúc tác $SnCl_2$. Kết quả thu được được thể hiện trên Hình 2.



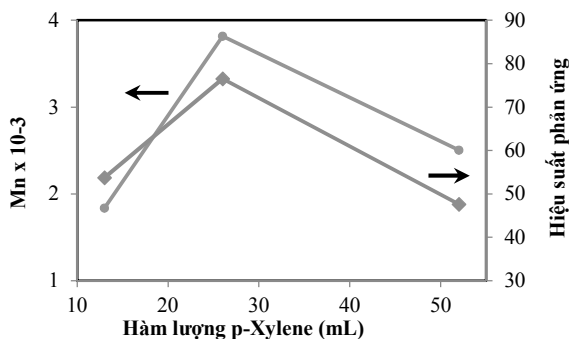
Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất và KLPT trung bình số của PDLLA

Có thể thấy rằng hiệu suất phản ứng và khối lượng phân tử (KLPT) trung bình số phụ thuộc nhiều vào thời gian tiến hành tổng hợp. Khi thời gian phản ứng tăng lên thì hiệu suất và KLPT trung bình số tăng rõ rệt, cụ thể: Hiệu suất phản ứng tăng từ 28% (sau 15h) lên 77% (sau 25h), KLPT trung bình số tăng từ 1700 đến 3800. Kết quả này có thể so sánh với các kết quả tổng hợp PDLLA trực tiếp từ D,L-lactic acid của Kaitian[11] và của Harshe [12] cùng cộng sự. Nếu thời gian phản ứng tiếp tục được kéo dài đến 30h

thì hiệu suất phản ứng hầu như không thay đổi như thường được nhìn thấy trong các phản ứng trùng ngưng và được giải thích là do phản ứng thuận nghịch đã đạt đến trạng thái cân bằng [13]. Trạng thái cân bằng đạt được phụ thuộc và mức độ tách nước trong quá trình phản ứng. Mức độ tách nước càng lớn, hiệu suất phản ứng càng cao và có thể làm tăng KLPT của polymer thu được. Như vậy, ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp như hàm lượng xylene, hàm lượng xúc tác đến hiệu suất và KLPT của PDLLA cần được nghiên cứu để tăng hiệu quả tách nước.

3.1.2. Ảnh hưởng của hàm lượng p-xylene

Nhận thấy việc tách loại nước trong quá trình phản ứng là chìa khóa cho việc tổng hợp PDLLA với hiệu suất và KLPT cao, trong quy trình này chúng tôi sử dụng p-xylene, một dung môi có khả năng tạo hỗn hợp đẳng phí với nước và khí N₂ để tăng hiệu quả lôi cuốn hơi nước. Hàm lượng xylene được cho là không ảnh hưởng đến thành phần của hỗn hợp đẳng phí, tức là không ảnh hưởng đến hiệu quả tách nước, nhưng hàm lượng xylene có ảnh hưởng lớn đến nồng độ và độ nhớt của hỗn hợp phản ứng. Ở đây, hàm lượng xylene được thay đổi ở các mức 13mL, 26mL và 52mL trong khi vẫn cố định hàm lượng xúc tác 1% và thời gian phản ứng 25h. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng p-xylene được trình bày trong Hình 3.

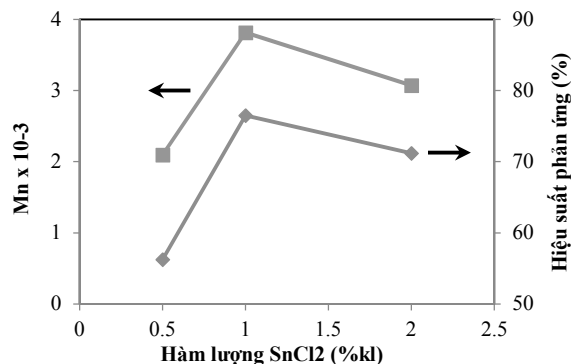


Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng p-xylene đến hiệu suất phản ứng và KLPT trung bình số của PDLLA

Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng p-xylene từ 13mL lên 26mL, hiệu suất phản ứng tăng từ 46% đến 65% và KLPT tăng từ 1800 đến 3800. Kết quả này có thể được giải thích là do khi tăng hàm lượng xylene, mặc dù làm giảm nồng độ monomer ban đầu, nhưng đồng thời cũng làm giảm độ nhớt của hỗn hợp. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử nước nằm sâu trong khối polymer được tách ra dễ dàng, kết quả là làm tăng KLPT và hiệu suất phản ứng. Tuy nhiên, nếu hàm lượng p-xylene sử dụng quá lớn (52mL) thì nồng độ monomer ban đầu giảm đáng kể, điều này dẫn đến làm giảm vận tốc phản ứng và vì thế cần một thời gian dài hơn để phản ứng đạt được trạng thái cân bằng. Như vậy, hàm lượng xylene thích hợp trong điều kiện này là 26 mL.

3.1.3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác SnCl₂

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác SnCl₂ đến hiệu suất phản ứng và KLPT trung bình của polymer, chúng tôi tiến hành một dãy thí nghiệm; trong đó tất cả các điều kiện được giữ cố định như hàm lượng lactic acid, hàm lượng p-xylene (26mL) và thời gian phản ứng (25h), thay đổi hàm lượng xúc tác SnCl₂ từ 0,5% đến 2% so với lượng lactic acid. Kết quả khảo sát được trình bày trong Hình 4.

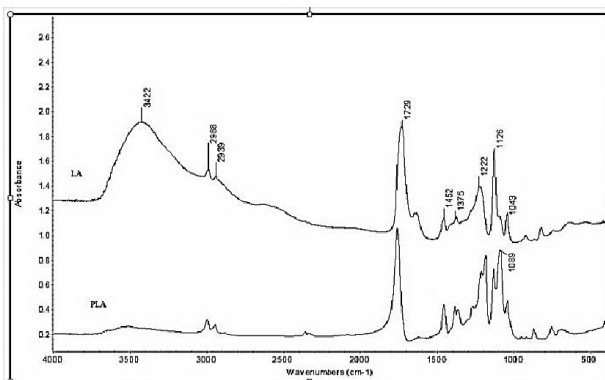


Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất phản ứng và KLPT trung bình số của PDLLA

Hiệu suất phản ứng và KLPT của polymer tăng cùng với hàm lượng xúc tác có thể được giải thích là do số trung tâm hoạt động tăng làm tăng vận tốc phản ứng theo chiều thuận và hạn chế một số phản ứng phụ [14], [15]. Tuy nhiên, khi tăng quá mức hàm lượng xúc tác sẽ dẫn đến việc dư thừa các trung tâm phản ứng và phản ứng xảy ra tại nhiều điểm khác nhau [11]. Kết quả là polymer tạo thành có KLPT thấp, một số mạch polymer có thể bị loại bỏ bởi dung môi trong quá trình thu nhận sản phẩm làm giảm hiệu suất phản ứng.

3.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Cấu trúc của sản phẩm PDLLA được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier thể hiện trong Hình 5.



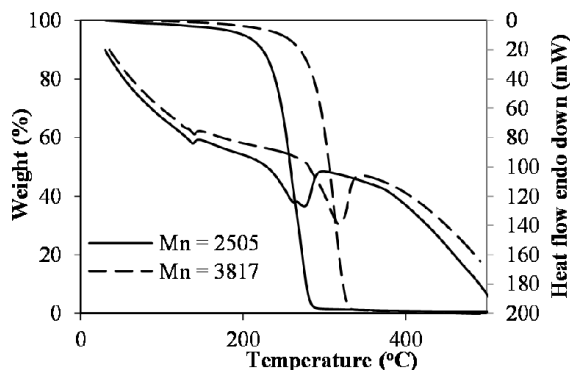
Hình 5. Phổ hồng ngoại của nguyên liệu LA và sản phẩm PDLLA

Với phổ hồng ngoại, đỉnh hấp thụ rộng ở số sóng 3422 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm - OH trong nước, trong nhóm alcohol hay trong nhóm axit carboxylic. Có thể thấy rằng cường độ của đỉnh hấp thụ này đã giảm đi đáng kể trong phổ hồng ngoại của PDLLA, mà điều này có thể được giải thích là do nước đã được loại bỏ khỏi sản phẩm trong quá trình sấy và các nhóm cuối mạch như alcohol hay carboxylic đã tham gia phản ứng. Đây cũng là đỉnh hấp thụ đặc trưng cho phép ước lượng KLPT của polymer thu được [11]. Polymer có KLPT càng cao, cường độ hấp thụ của nhóm - OH càng giảm trong phổ hồng ngoại. Các đỉnh hấp thụ ở 2939cm⁻¹ và 2988 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H trong nhóm methyl và methylene. Đỉnh hấp thụ có cường độ mạnh ở 1729 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O trong nhóm cacboxylic [16]. Các đỉnh hấp thụ trong vùng 1375 ÷ 1452 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động biến dạng của nhóm - CH₃, trong khi các đỉnh hấp thụ tại 1126 và 1043

cm^{-1} đặc trưng dao động của liên kết C-O. Điểm khác biệt trong cấu trúc giữa polymer tạo thành và nguyên liệu ban đầu chính là sự hình thành của liên kết C-O-C mà nó được khẳng định bởi sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ mạnh ở 1089 cm^{-1} trong phổ hồng ngoại của PDLA [17].

3.3. Tính chất nhiệt của PDLA

Tính chất nhiệt của sản phẩm PDLA được xác định thông qua phép đo phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) dưới môi trường khí trơ (N_2). Kết quả thu được thể hiện trong Hình 6.



Hình 6. Giảm đồ TGA của PDLA

Từ giảm đồ TGA có thể nhận thấy rằng quá trình phân hủy nhiệt của PDLA trải qua 2 giai đoạn. Giai đoạn 1 từ $30^\circ\text{C} \div 150^\circ\text{C}$ tương ứng với sự bay hơi nước. Độ giảm khối lượng trong giai đoạn này khoảng 2,1 %, điều này chứng tỏ mẫu đem đi phân tích đã được sấy khô. Giai đoạn 2 từ $150^\circ\text{C} \div 350^\circ\text{C}$ tương ứng với quá trình phân hủy nhiệt mạnh của các mạch PDLA. Điều này cho thấy PDLA là một polymer có độ bền nhiệt thấp. Quá trình phân hủy nhiệt của polylactic là một quá trình phức tạp với nhiều phản ứng xảy ra đồng thời. Sản phẩm chính của quá trình là carbon dioxide, acetaldehyde, ketene, carbon monoxide, lactide và các oligomer dạng vòng [18]. Ở nhiệt độ trên 350°C , phần khối lượng còn lại hầu như bằng 0, điều này chứng tỏ xúc tác SnCl_2 đã được loại bỏ ra khỏi sản phẩm trong quá trình rửa.

Khi KLPT tăng, khả năng ổn định nhiệt của polymer tăng theo, cụ thể ở mẫu có khối lượng phân tử $M = 2505$ thì khoảng nhiệt độ phân hủy mãnh liệt ở $260 \div 270^\circ\text{C}$; trong khi đó với $M = 3817$ thì khoảng nhiệt độ phân hủy mãnh liệt là $315 \div 320^\circ\text{C}$.

4. Kết luận

Nhựa PDLA đã được trùng ngưng trực tiếp từ monomer tương ứng là axit D, L-lactic. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp đã được khảo sát chi tiết. Kết quả cho thấy PDLA đạt hiệu suất lớn nhất (77%) và khối lượng phân tử trung bình số lớn nhất ($M_n = 3817$) ở điều kiện: thời gian phản ứng 25h, hàm lượng xylene 26 mL và hàm lượng xúc tác SnCl_2 1%. Sản phẩm tạo thành có độ bền nhiệt thấp với nhiệt độ phân hủy khoảng $250 - 300^\circ\text{C}$. Cấu trúc hóa học của chúng được xác định thông qua phổ hồng ngoại FT-IR với sự giảm cường độ hấp thụ của nhóm -OH và sự xuất hiện của liên kết C-O-C tại vị trí hấp thụ 1089 cm^{-1} . Phương pháp trùng ngưng trực tiếp lactic acid

là một phương pháp đơn giản, ít tốn kém để tạo thành PDLA có khối lượng phân tử thấp. Khối lượng phân tử của polymer này có thể được cải thiện bằng tác nhân kéo dài mạch và điều này cần tiếp tục nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Johansson, J. Bras, I. Mondragon, P. Nechita, D. Plackett, P. Simon, D. G. Svetec, S. Virtanen, M. G. Baschetti, C. Breen, and S. Aucejo, "Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications – a review of recent developments," *BioResources*, vol. 7, no. 2, pp. 2506–2552, Feb. 2012.
- [2] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, "Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, Sep. 2010.
- [3] C. S. Proikakis, P. A. Tarantili, and A. G. Andreopoulos, "Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Polylactic Acid," *J. Elastomers Plast.*, vol. 34, no. 1, pp. 49–63, Jan. 2002.
- [4] A. G. Andreopoulos, E. Hatzis, and M. Doxastakis, "Synthesis and properties," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 10, no. 1, pp. 29–33, Jan. 1999.
- [5] R. Miyoshi, N. Hashimoto, K. Koyanagi, Y. Sumihiro, and T. Sakai, "Biodegradable Poly(Lactic Acid) with High Molecular Weight," *Int. Polym. Process.*, vol. 11, no. 4, pp. 320–328, Dec. 1996.
- [6] S. D. Yuwono and T. Kokugan, "Study of the effects of temperature and pH on lactic acid production from fresh cassava roots in tofu liquid waste by *Streptococcus bovis*," *Biochem. Eng. J.*, vol. 40, no. 1, pp. 175–183, May 2008.
- [7] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," *J. Polym. Environ.*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, Apr. 2001.
- [8] S. I. Woo, B. O. Kim, H. S. Jun, and H. N. Chang, "Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly(lactic acid) by chain-extending with hexamethylene diisocyanate," *Polym. Bull.*, vol. 35, no. 4, pp. 415–421, Oct. 1995.
- [9] H. Tsuji and Y. Ikada, "Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt," *Polymer*, vol. 37, no. 4, pp. 595–602, 1996.
- [10] G. Perego, G. D. Cella, and C. Bastioli, "Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 1, pp. 37–43, Jan. 1996.
- [11] Xu Kaitian, Ahmet Kozluca, Emir B. Denkbaz, and Erhan Piskin, "Poly (D,L—Lactic Acid) Homopolymers: Synthesis and characterization," *Tr J Chem.*, vol. 20, pp. 43–53, 1996.
- [12] Y. M. Harshe, G. Storti, M. Morbidelli, S. Gelsa, and D. Moscatelli, "Polycondensation Kinetics of Lactic Acid," *Macromol. React. Eng.*, vol. 1, no. 6, pp. 611–621, Nov. 2007.
- [13] H.-G. Elias, *Macromolecules: Synthesis and materials*. Plenum Press, 1977.
- [14] J. M. Vion, R. Jerome, P. Teyssie, M. Aubin, and R. E. Prudhomme, "Synthesis, characterization, and miscibility of caprolactone random copolymers," *Macromolecules*, vol. 19, no. 7, pp. 1828–1838, Jul. 1986.
- [15] V. J. Kleine and H.-H. Kleine, "Über hochmolekulare, insbesondere optisch aktive polyester der milchsäure, ein beitrag zur stereochemie makromolekularer verbindungen," *Makromol. Chem.*, vol. 30, no. 1, pp. 23–38, Jan. 1959.
- [16] D. Cohn and H. Younes, "Biodegradable PEO/PLA block copolymers," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 22, no. 11, pp. 993–1009, Nov. 1988.
- [17] G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert, "Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acids)," *Polymer*, vol. 39, no. 2, pp. 267–273, 1998.
- [18] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, and O. Wachsen, "Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 53, no. 3, pp. 329–342, Sep. 1996.