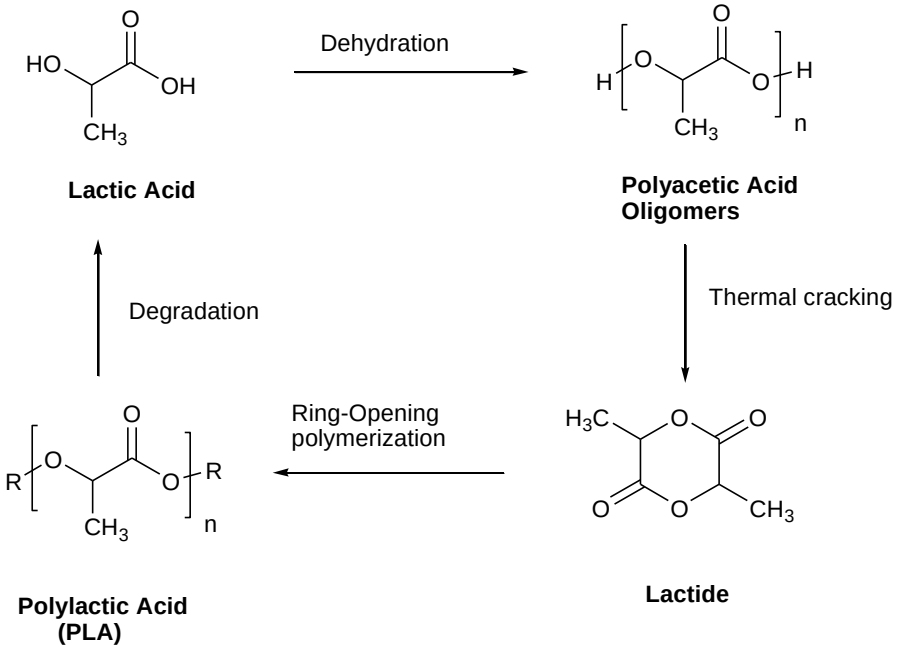
งานวิจัยและสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาบรรจุภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพชนิด PLA

โครงสร้างและกระบวนการผลิต PLA

พอลิแลคติคแอซิด (PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ ที่ได้มาจากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของกรดแลคติค (ซึ่งเป็นสารที่ได้จากการหมักคาร์โบไฮเดรต เช่น แป้งข้าวโพด และแป้งมันสำปะหลัง) ซึ่งการสังเคราะห์ PLA สามารถทำได้หลายวิธี (รูปที่ 1) เช่น การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยา Azeotropic dehydration condensation ซึ่งจะทำให้ได้ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึงระดับมากกว่า 100,000 หรือปฏิกิริยาควบแน่นโดยตรงของกรดแลคติค (ได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ประมาณ 1,000 – 5,000 บางครั้งเรียกว่าพรีพอลิเมอร์)

นอกจากนั้น เมื่อนำพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวไปผ่านปฏิกิริยาแตกตัวย้อนกลับ (depolymerization) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแลคไทด์ซึ่งมีโครงสร้างไอโซเมอร์หลายแบบ เช่น LL, LD, และ DD (รูปที่ 2) ซึ่งสารดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (ring opening polymerization) ได้เป็นพอลิ แลคติคแอซิดอีกครั้ง ซึ่งจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงในระดับมากกว่า 100,000 เช่นเดียวกัน

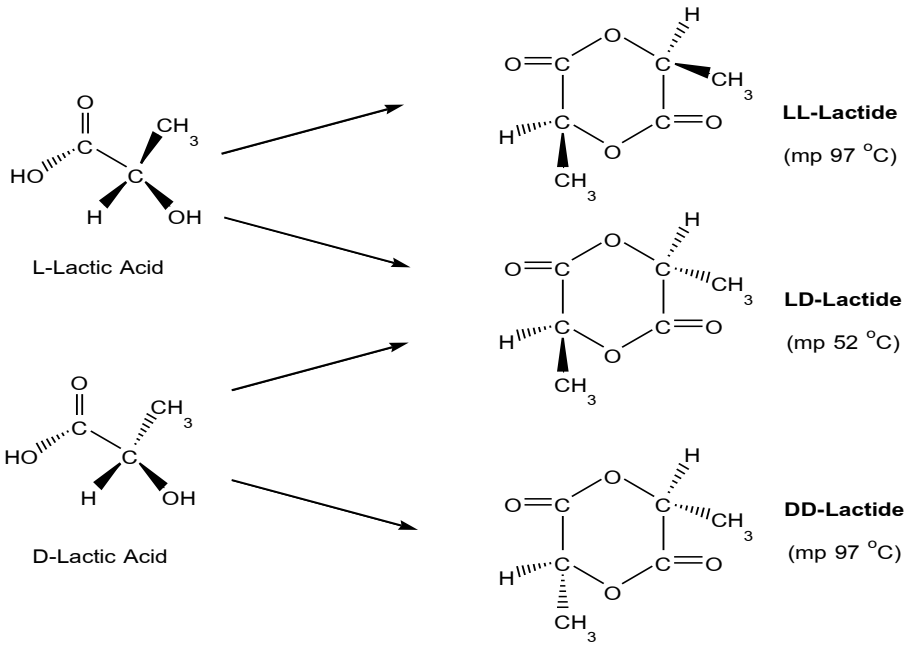


รูปที่ 1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PLA จากกรดแลคติกและหรือแลคไทด์

ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลจะเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งที่ส่งผลต่อสมบัติด้านต่างๆ ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้ เช่น สมบัติเชิงกล ความหนืด ความแข็งแรงขณะหลอม สมบัติด้านการไหล และอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะ ตัวอย่างเช่น PLA ที่มีปริมาณ D-lactide เท่ากัน จะมีค่า T_g และ T_m สูงขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงน้ำหนักโมเลกุลต่ำประมาณ 10,000–30,000 กรัมต่อโมล (ซึ่งขึ้นอยู่กับ

ปริมาณของ L-lactide โมโนเมอร์ใน PLA) อย่างไรก็ตาม เมื่อเลยจุดดังกล่าว ค่า T_g จะเริ่มไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงตามน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น

PLA ที่ใช้ในทางการค้าจะเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA กับ PDLLA ซึ่งสังเคราะห์โดยผ่านกลไกแบบปฏิกิริยาเปิดวงของ L- lactide และ L,D-lactide ตามลำดับ โดยที่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะมี L-lactide เป็นองค์ประกอบหลักมากกว่า เนื่องจากโมโนเมอร์ที่สกัดได้จากธรรมชาติจะอยู่ในรูปของ L-lactic acid มากกว่า



รูปที่ 2 โครงสร้างไอโซเมอร์ของแลคไทด์โมโนเมอร์ชนิดต่างๆ ซึ่งได้มาจากกรดแลคติค

ตัวอย่างเช่น พอลิแลคติคแอซิด จากบริษัท **NatureWorks®** ชนิดต่างๆ ซึ่งมีสัดส่วนปริมาณ D-lactide โมโนเมอร์แตกต่างกันดังนี้

ชนิดของ PLA	ปริมาณ D-lactide
NatureWorks 4032-D	1-2 %
NatureWorks 4042-D	3-5 %
NatureWorks 4060-D	11-13 %

ซึ่งปริมาณ D-lactide และหรือปริมาณ L-lactide จะส่งผลต่อสมบัติด้านต่างๆ ของ PLA เช่น ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิในการหลอมผลึก (T_m) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามปริมาณ L-lactide โมโนเมอร์ที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 1)

ตารางที่ 1 แสดงค่า T_g และ T_m ของ PLA ที่มีปริมาณ L-lactide ต่างกัน [1]

(L / D,L) PLA copolymer ratio	T_g (ºC)	T_m (ºC)
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

ในด้านของความเป็นผลึก พบว่า PLA ที่มีปริมาณ L-lactide มากกว่าร้อยละ 10 จะมีแนวโน้มที่จะเกิดผลึกได้ดีซึ่งปริมาณความเป็นผลึก อาจจะเป็นสิ่งที่เป็นประโยชน์หรือไม่เป็นประโยชน์ก็ได้ ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการใช้งาน ยกตัวอย่างเช่น ปริมาณความเป็นผลึกที่สูงขึ้นจะส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้แข็งแรงและทนต่อการเปลี่ยนสถานะหรือเสียรูปเมื่อโดนความร้อนได้ดี ในทางตรงกันข้ามพอลิเมอร์ที่มีปริมาณความเป็นผลึกสูงจะไม่เหมาะสำหรับนำไปผลิตพรีฟอร์ม (Preform) โดยกระบวนการแบบฉีดเป่า (Injection blow molding) เนื่องจากพรีฟอร์มดังกล่าวจะถูกนำไปผลิตต่อโดยกระบวนการเป่า (blow molding) ซึ่งความเป็นผลึกอาจจะทำให้การยืดตัวของพรีฟอร์มในระหว่างกระบวนการเป่าทำได้ยากและยังอาจจะส่งผลต่อความใสของขวดพลาสติก PLA ที่ได้จากการเป่าด้วย ดังนั้น PLA ที่มีปริมาณ L-lactide มากกว่าร้อยละ 99 จึงเหมาะสำหรับการขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีด (injection molding) ในขณะที่ PLA ที่มีปริมาณ L-lactide โมโนเมอร์ร้อยละ 94-96 จะเหมาะสำหรับกระบวนการขึ้นรูปแบบเป่า (blow molding) และแบบเทอร์โมฟอร์ม หรือแบบอัดรีด (extrusion) มากกว่า

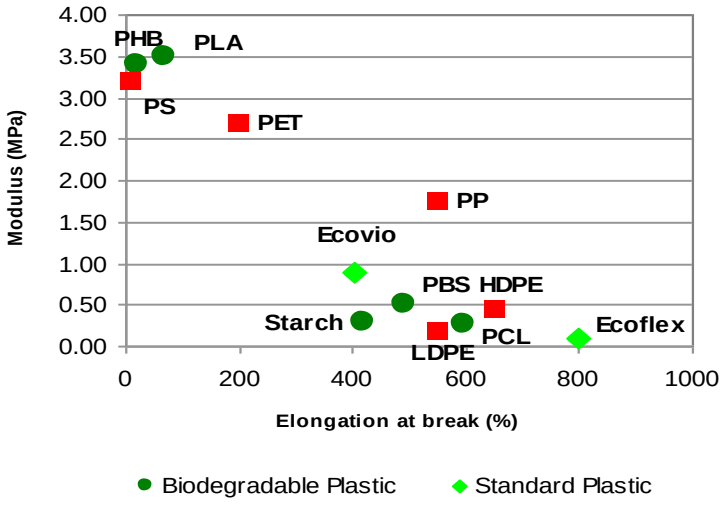
นอกจากนั้น ปริมาณความเป็นผลึกของ PLA ยังขึ้นอยู่กับอัตราการเย็นตัว กล่าวคือพอลิเมอร์หลอมที่ผ่านการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (quenching) จะมีความเป็นผลึกต่ำ ในขณะที่ PLA หลอมที่ผ่านการเย็นตัวอย่างช้าๆ จะมีปริมาณความเป็นผลึกสูงกว่า [1]

นอกจากจะควบคุมปริมาณความเป็นผลึกโดยอาศัยปริมาณ L-lactide และอัตราการเย็นตัวในแม่พิมพ์ในระหว่าง การขึ้นรูปแล้ว วิธีการที่ได้ผลอีกประการหนึ่งคือการเติมสารก่อผลึก (nucleating agent) ลงไปผสมในระหว่างกระบวน การอัดรีด ตัวอย่างเช่น การเติมทัลคัม (talc) ลงไปในปริมาณ 6% สามารถเพิ่มอัตราการเกิดผลึกของ PLA หรือเวลาครึ่งชีวิตในการเกิดผลึกลดลงจากเดิมเป็นเวลา 3 นาที (ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส) เป็น 25 วินาที ที่อุณหภูมิเดียวกัน [2] ในทำนองเดียวกัน Li และ Huneault พบว่าการเติมสารทัลคัมในปริมาณร้อยละ 1 ส่งผลให้เวลาครึ่งชีวิตในการเกิดผลึกของ 4.5% D-PLA ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ลดลงจากหลายชั่วโมงเป็น 8 นาที ในขณะที่การเติมสารนาโนเคลย์ (Cloisite Na) จะมีประสิทธิภาพในการเป็นสารก่อผลึกที่ด้อยกว่า กล่าวคือค่าเวลาครึ่งชีวิตที่ต่ำที่สุดที่ได้จากการใช้สารดังกล่าวคือ 30 นาที

ข้อเสียของ PLA

แม้ว่า PLA จะมีข้อดีหลายประการ เช่นการมีฐานวัตถุดิบที่มาจากผลิตผลทางการเกษตร และมีความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และมีอุณหภูมิหลอมอยู่ในระดับสูงพอสมควร แต่ขณะเดียวกัน PLA ก็ยังคงมีสมบัติบางประการที่เป็นข้อเสียหรือข้อจำกัด ซึ่งต้องมีการปรับปรุงก่อนนำไปใช้งาน ดังนี้

1. PLA มีลักษณะแข็งและค่อนข้างเปราะ โดยเมื่อพิจารณาในด้านของค่ามอดูลัสพบว่าอยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกับพอลิสไตรีน (รูปที่ 3) ในขณะที่การยืดตัวจะสูงกว่าพอลิสไตรีนเล็กน้อย (แต่จะยังคงต่ำกว่าพอลิเอธิลีนเทเรฟธาเลต, PET) ซึ่งลักษณะดังกล่าวข้างต้น ทำให้มีข้อจำกัดในการนำ PLA ไปใช้ในงานบางด้าน เช่น ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการการยืดตัว ดังนั้นในการใช้งานจึงนิยมเติมสารพลาสติไซเซอร์ลงไปในสูตร PLA คอมปาวด์และหรือผสม PLA กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความเหนียวและการยืดตัวที่ดีกว่า เช่น พอลิคาโปรแลคโทน และ ECOFLEX



รูปที่ 3 กราฟแสดงค่ามอดูลัสและค่าการยืดตัวของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

2. PLA ไม่ทนความร้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าหากไม่ทำการอบไล่ความชื้นก่อนนำไปขึ้นรูป อาจจะเกิดการเสื่อมสภาพในระหว่างกระบวนการผลิตขึ้นรูปผ่านกลไกแบบไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และกลไกแบบตัดสายโซ่ (chain scission) ดังนั้นในการใช้งานจึงควรทำการอบเม็ด PLA ให้แห้งปราศจากความชื้นเสียก่อน ซึ่งโดยทั่วไปแล้วปริมาณความชื้น (water content) ที่อยู่ใน PLA ควรจะมีระดับน้อยกว่า 500 ppm เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนดังกล่าวข้างต้น

สำหรับเวลาที่ใช้ในการอบเม็ด PLA โดยใช้ลมร้อนที่มีค่า DEW POINT -40 องศาเซลเซียส และอัตราการไหล 0.016 m^3/ (min kg) จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ ตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ 110 °F (45 °C) จะใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 190 °F (90 °C) จะใช้เวลาสั้นลงเหลือประมาณ 2 ชั่วโมง

3. ความแข็งแรงของ PLA ขณะอยู่ในรูปของพอลิเมอร์หลอม (melt strength) จะมีค่าต่ำ ทำให้มีปัญหาในการนำไปผลิตขึ้นรูปโดยกระบวนการบางอย่าง เช่น กระบวนการอัดรีดและเป่าขึ้นรูปเป็นฟิล์ม (extrusion blown film process) เนื่องจากฟิล์มที่เป่าขึ้นต่อจากพอลิเมอร์ที่ไหลออกจากรูทางออกจะไม่เสถียร ดังนั้นในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ฟิล์ม PLA จากกระบวนการดังกล่าวจึงต้องทำการปรับปรุงสมบัติดังกล่าว

4. ข้อเสียประการสุดท้ายของ PLA คือราคาที่ยังคงแพง เมื่อเทียบกับพลาสติกทั่วไป (commodity plastics) ชนิดอื่นๆ โดยในปัจจุบัน ราคาของเม็ด PLA อยู่ที่กิโลกรัมละ 2 U$ [3] ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการแข่งขันและการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์

จากข้อจำกัดของ PLA ดังกล่าวข้างต้น จึงทำให้มีการพัฒนาผลิตภัณฑ์จาก PLA โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เพื่อปรับปรุงสมบัติที่เป็นข้อด้อยของ PLA ยกตัวอย่างเช่น การผสม PLA กับ Ecoflex (ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ที่ประกอบจาก บิวเธนไดออล อะดิปิคแอซิด และเทเรฟธาลิคแอซิด *ที่มีสมบัติเด่นด้านความเหนียวและการยืดตัว*) ได้เป็น Ecovio ซึ่งมีความอ่อนตัว และสามารถทนแรงกระแทกได้ดีขึ้น และมีสมบัติใกล้เคียงกับ LDPE (*ค่าการยืดตัวของ Ecovio สูงถึงประมาณ 500% และค่ามอดุลัสในแนว Machine Direction และ Transverse Direction ประมาณ 920 และ 470 MPa ตามลำดับ เมื่อทดสอบตาม ISO 527*) นอกจากนั้น Ecovio ยังมี melt strength ที่สูงขึ้น ทำให้สามารถนำเป่าขึ้นรูปโดยกระบวนการ blown film ได้ อย่างไรก็ตาม Ecovio จะมีความขุ่น เนื่องจากมีโครงสร้างสัณฐานวิทยาแบบ dispersed particle morphology

จากการพิจารณาภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของ Ecovio [4] จะสังเกตเห็นว่ามีพอลิเมอร์อยู่ 2 เฟส กล่าวคือเฟสสีดำแสดงถึง Ecoflex ซึ่งมีปริมาณสัดส่วนผสมอยู่ 55% และเฟสสีขาวหมายถึง PLA ซึ่งมีปริมาณ 45% โดยน้ำหนัก ดังนั้น Ecovio จึงมีค่า T_m 2 ช่วง คือ 110-120 องศาเซลเซียส และ 140-155 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นของเฟส Ecoflex และ PLA ตามลำดับ

การขึ้นรูป PLA โดยกระบวนการ blown film

ในด้านของกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์แบบ extrusion blown film process จากการ ศึกษาสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้อง [5, 6] พบว่าอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของฟองอากาศที่เกิดจากการเป่า (bubble diameter) กับเส้นผ่านศูนย์กลางของรูทางออก (die diameter) หรือที่เรียกว่า blow-up-ratio ประมาณ 2:1 ถึง 4:1 และอุณหภูมิที่รูทางออก (die temperature) เท่ากับ 190-200 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตขึ้นรูปฟิล์ม PLA นอกจากนั้นยังพบว่าปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความหนา (ในช่วง 10 – 150 ไมโครเมตร) และการเรียงตัวของโมเลกุลของฟิล์มที่ได้ ได้แก่

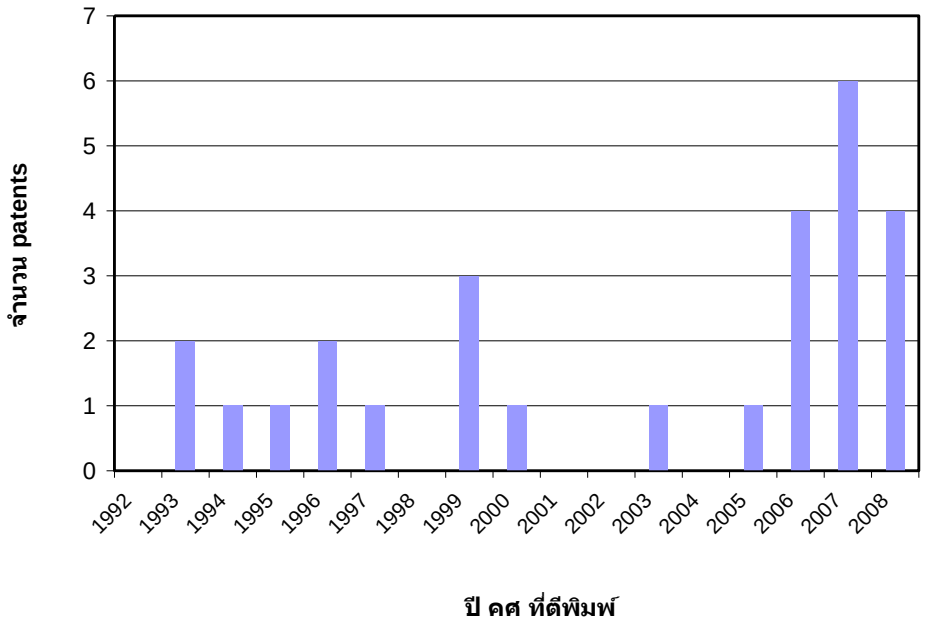
- การปรับค่า blow up ratio
- ความเร็วรอบในการหมุนของสกรู
- ความดันลม
- ความเร็วในการหมุนของการม้วนเก็บฟิล์ม (winding speed)

ประเด็นที่สำคัญอีกประการหนึ่ง ในการขึ้นรูปฟิล์ม PLA โดยกระบวนการ extrusion blown film process คือความไม่สเถียรของฟองอากาศ (Bubble stability) ของ PLA ที่เกิดขึ้นในระหว่างการเป่า อันเป็นผลเนื่องมาจากการที่ PLA มีค่าความแข็งแรงของพอลิเมอร์ในสภาวะหลอม (melt strength) ที่ต่ำ ดังนั้นในการผลิตฟิล์มจึงต้องเติมสารเติมแต่งบางชนิดลงไปเพื่อเพิ่มสมบัติดังกล่าว ตัวอย่างเช่น การเติมสารเพิ่มความหนืด (viscosity enhancer) ซึ่งทำหน้าที่ปรับน้ำหนักโมเลกุลผ่านปฏิกิริยา coupling [6] หรือการเติมสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ เช่น t-butylperoxybenzoate, dibenzoyl peroxide, t-butylperoxyacetate ซึ่งจะชักนำให้เกิดโครงสร้างแบบกิ่งบนสายโซ่โมเลกุล PLA โดยปริมาณที่เหมาะสมอยู่ในช่วงประมาณ 0.01 – 3 % [5]

นอกจากนั้นฟิล์ม PLA ที่ได้จากการเป่าขึ้นรูปมักจะมีปัญหาในด้านของการเกิดตำหนิรอยย่น (wrinkle) ทั้งนี้เนื่องจาก PLA มีลักษณะที่แข็ง (stiffness) และยืดตัวได้ต่ำทำให้เกิดตำหนิดังกล่าวขึ้นได้ในขั้นตอนการเก็บฟิล์มที่ nip rolls ซึ่งแนวทางการแก้ไขสามารถทำได้โดยการเติมสารพลาสติไซเซอร์ เช่น triacetin (glycerol triacetate) และสารต้านการยึดเกาะระหว่างชั้นฟิล์ม เช่น talc, TiO_2, $CaCO_3$ [7] แนวทางอื่นในการควบคุม melt strength ของ PLA ในระหว่างการเป่าฟิล์ม โดยเลี่ยงการสังเคราะห์และใช้สารโคพอลิเมอร์ (ที่เป็น viscosity enhancer) หรือเลี่ยงการใช้สารพลาสติไซเซอร์ สามารถทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิในระหว่างกระบวนการผลิตที่บริเวณ die mandrel ด้วยหน่วยเย็นตัวภายในระบบ (internal cooling unit) โดยใช้อากาศหรือของเหลว [6]

ผลการสืบค้นและวิเคราะห์สิทธิบัตรที่เกี่ยวข้อง

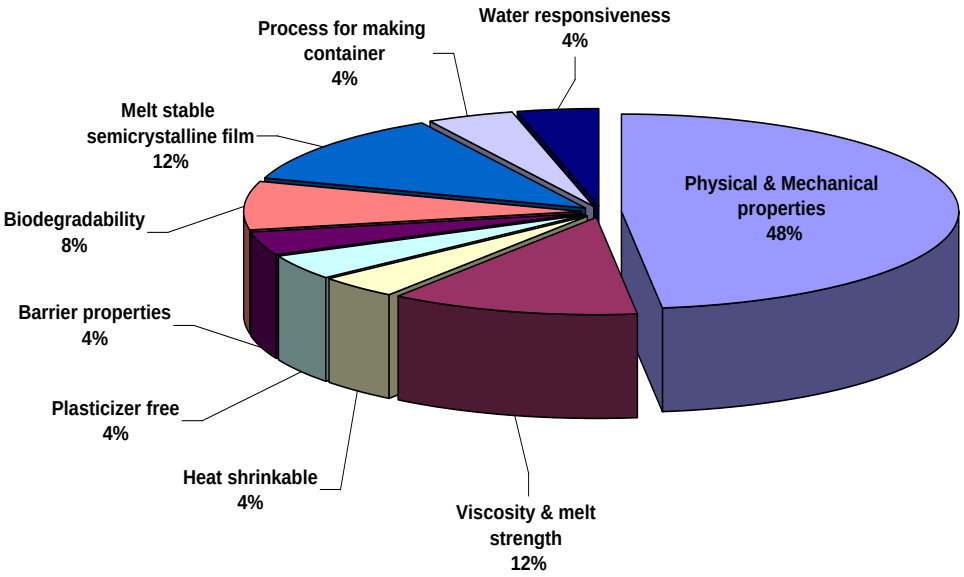
จากการวิเคราะห์สิทธิบัตรจำนวน 27 เรื่อง พบว่ามีการจดสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับ PLA ในด้านของกระบวนการขึ้นรูปและพัฒนาสูตรคอมปาวด์เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านต่างๆ มีตั้งแต่ปี 1993 และเริ่มมีอัตราเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงปี 2006-2008 (รูปที่ 4)



รูปที่ 4 จำนวนสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับ PLA ในด้านการขึ้นรูปเป็นฟิล์มและปรับปรุงสมบัติ ในปีต่างๆ

เมื่อวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ในการประดิษฐ์คิดค้นพบว่าส่วนใหญ่จะเป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและรองลง มาคือการปรับปรุงสมบัติด้านการไหล (ความหนืด และ melt strength) และการพัฒนาฟิล์มที่มี

ความเป็นผลึกและคงสภาพทางความร้อนได้ดี ถัดมาคือการปรับปรุงสมบัติด้านความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพโดยที่ยังคงสมบัติด้านกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดีเอาไว้ เช่นโดยการผสมกับโปรตีนชนิดต่างๆ [8] ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าวัตถุประสงค์ในการคิดค้นและพัฒนา PLA ตามที่ระบุไว้ในสิทธิบัตรต่างๆ จะสอดคล้องกับสมบัติที่เป็นข้อเสียในด้านต่างๆ ของ PLA ตามที่กล่าวถึงในข้างต้น (รูปที่ 5)



รูปที่ 5 การจำแนกประเภทของสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับ PLA ตามวัตถุประสงค์ของการปรับปรุงสมบัติ

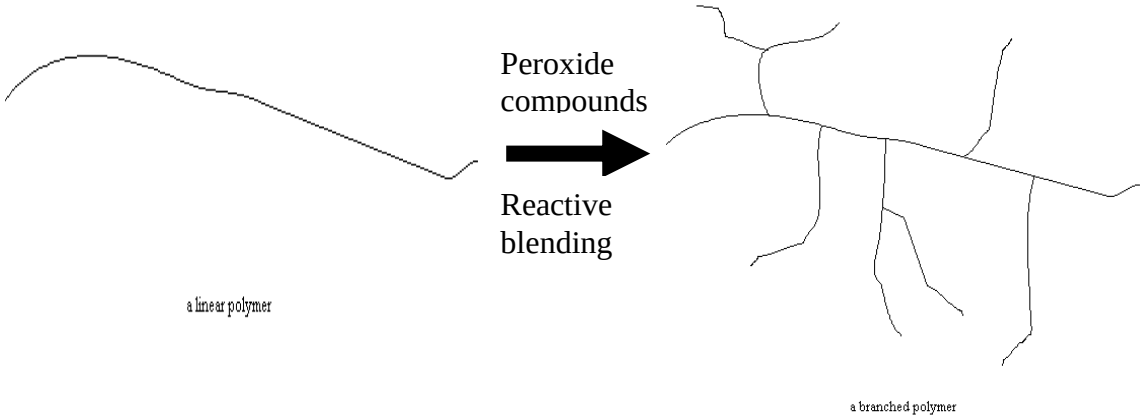
โดยแนวทางที่สำคัญที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA คือการชักนำให้เกิดการเรียงตัวของฟิล์ม (oriented PLA film) และการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เช่น

- ผสมกับโคพอลิเมอร์ของพอลิเอธิลีน ชนิดต่างๆ ได้แก่ เอธิลีน-ไกลซิดิลเมธาคริเลตโคพอลิเมอร์ [E-GMA], เอธิลีนโพรพิลีนไดอีนโมโนเมอร์ [EPDM], เอธิลีน-บิวธิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ [E-BA], และพอลิเอธิลีน ไอโอโนเมอร์ (Ionomer) ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันประเภทกรดในโมเลกุล [9]
- ผสมกับโคพอลิเอสเทอร์ [10, 11]
- ผสมกับพอลิคาโปรแลคโทน ร่วมกับสารช่วยผสม เช่น P(MMA-co-GMA) [12] และสารเปอร์ออกไซด์ [13]
- ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ โดยมี MA-g-PB เป็นสารช่วยผสม [14]
- ผสมกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ในทางการค้า เช่น Ecoflex และ Biomax [15]

ในขณะที่แนวทางการปรับปรุงสมบัติด้านการไหลและการผลิตขึ้นรูป PLA โดยกระบวนการเป่าฟิล์ม โดยเฉพาะอย่างยิ่งความหนืดและค่า melt strength ของ PLA ได้แก่ การควบคุมอุณหภูมิบริเวณดาย (die) ในระหว่างการผลิต, การผสม PLA กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น, การเติมสารคงสภาพทางความร้อน (thermal stabilizer) ลงไป, การเติมสารเพิ่มความหนืด และการชักนำให้เกิดโครงสร้างแบบกิ่งบนโมเลกุล PLA

ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่มีการผสมเข้ากับ PLA เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านการไหลของพอลิเมอร์ ดังกล่าวได้แก่ อะคริลิคโคพอลิเมอร์ ซึ่งมีชื่อการค้าว่า Biostrength 700 จากบริษัท Arkema ซึ่งสารดังกล่าว สามารถช่วยเพิ่มสมบัติด้านความแข็งแรงขณะหลอม (Melt strength) ให้กับ PLA ได้ [17] นอกจากนั้น ในสิทธิบัตร U.S. Patent 5,939,467; (1999) [16] ยังได้แสดงถึงการปรับปรุงสมบัติด้านการไหล เช่น melt strength และความหนืดของ PLA โดยการผสมกับพอลิคาโปรแลคโทน (PCL) และพอลิยูรีเทน (PU) ที่เตรียมจากอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์

ในด้านของการดัดแปรให้เกิดโครงสร้างแบบกิ่ง (branching) บนโมเลกุล PLA นั้น สามารถทำได้ 2 แบบโดยแบบแรก คือการผสมกับสารประกอบอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟระหว่างสายโซ่ผ่านตัวกลางแบบอนุมูลอิสระ (โดยที่ต้องระวังไม่ให้เกิดปฏิกิริยา cross-linking หรือเกิดเจลสูงเกินไป) เพื่อให้เกิดการเกี่ยวพันกันระหว่างโมเลกุลของ PLA มากขึ้น และแนวทางปรับปรุงแบบที่ 2 คือการทำการผสมแบบ reactive blending กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีหมู่ฟังก์ชัน เช่น พอลิอะคริเลตที่มีหมู่ฟังก์ชันอิพอกซีในโมเลกุล [18]



รูปที่ 6 แผนภาพแสดงการชักนำให้เกิดโครงสร้างแบบกิ่งบนโมเลกุลพอลิเมอร์ โดยการใช้สารเปอร์ออกไซด์หรือโดยการทำพอลิเมอร์ผสมแบบ reactive blending

สูตรผสม PLA คอมปาวด์ เพื่อการผลิตขึ้นรูปโดยกระบวนการเป่าฟิล์ม

จากปัญหาของ PLA และแนวทางในการแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้น จึงทำให้สูตรผสมที่ใช้ในการคอมปาวด์เพื่อเตรียมฟิล์ม PLA มีความหลากหลาย ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการใช้และสมบัติที่ต้องการเสริม ดังแสดง ในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการผสม PLA คอมปาวด์เพื่อเตรียมเป็นฟิล์ม

สารเคมี สำหรับ PLA คอมปาวด์	สมบัติที่ปรับปรุงให้ดีขึ้น					
	Toughness	Flexibility	Melt strength	Crystallinity	Thermal resistance	Cost reduction
PLA	√ (องค์ประกอบพื้นฐาน)					
Plasticizer	√ (เกือบทุกสูตร ต้องเติมสารพลาสติไซเซอร์)					
Impact modifiers	⊕					
Ductile polymers	⊕	⊕	⊕			
Peroxide			⊕			
Stabilizer					⊕	
Viscosity enhancer			⊕			
Nanoclay	⊕			⊕		
Starch				⊕		⊕
Water scavengers			⊕		⊕	
Talcum				⊕		

ซึ่งสารเติมแต่งแต่ละชนิด มีรายละเอียดและข้อสังเกตที่น่าสนใจดังต่อไปนี้

พลาสติไซเซอร์

โดยพื้นฐานแล้ว สารพลาสติไซเซอร์เป็นสิ่งที่จำเป็นที่ต้องมีการเติมในส่วยผสม PLA คอมปาวด์ทุกสูตร ทั้งนี้เนื่องจาก PLA จะมีลักษณะแข็งเปราะดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งสารพลาสติไซเซอร์ที่มีการกล่าวถึงและนำไปใช้ในสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับ PLA สรุปได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงชนิดของสารพลาสติไซเซอร์ที่มีการใช้ในสิทธิบัตรต่างๆ

ตัวอย่างสารพลาสติไซเซอร์	สิทธิบัตรที่อ้างถึงสารดังกล่าว
พอลิอัลคิลอีเธอร์, พอลิเอสเทอร์, กลีเซอรอล, กลีเซอรอลไตรอะซิเทต, กลีเซอรอลไตรโพรพิโอเนต, กรดแลคติค	U.S. Patent 2006/0045940 A1
อัลคิลซิเทรต (เช่น ไตรเอธิลซิเทรต)	U.S. Patent 6,121,410
น้ำมันถั่วเหลืองอิพอกซิไดซ์	U.S. patent 5,498,650

ในกรณีที่ต้องการพัฒนาผลิตภัณฑ์ฟิล์ม PLA สำหรับใช้ในงานด้านที่ต้องสัมผัสกับอาหาร จะต้องเน้นเลือกใช้สารพลาสติไซเซอร์ที่ไม่มีความเป็นพิษ และเป็นชนิดที่ใช้กับงานที่สัมผัสกับอาหารได้ (food grade plasticizers) เช่น พอลิบิวธีนไดออล [PBOH], ไดบิวธิลเซบาเคต [DBS] อะเซธิล กลีเซอรอลโมโนลอเรต [AGM] พอลิเอธิลีนไกลคอล [PEG] ไดเอธิลเฮกซิลอะดิเปต [DOA], กลีเซอรอลไตรอะซิเทต [Triacetin] และน้ำมันถั่วเหลืองอิพอกซิไดซ์

อย่างไรก็ตามสารพลาสติไซเซอร์ประเภทที่เป็น food grade เหล่านี้มักจะมีราคาแพง ดังนั้นเพื่อที่จะลดการใช้สารพลาสติไซเซอร์ใน PLA คอมปาวด์ U.S. Patent application 2006/0045940A1 [6] จึงได้ทำการคิดค้นสูตรผสม PLA ที่ปราศจากการใช้สารพลาสติไซเซอร์ (หรือใช้ในปริมาณที่น้อยมากๆ)

สารดัดแปรสมบัติด้านการทนแรงกระแทก (Impact modifier)

ตารางที่ 4 แสดงตัวอย่างของสารดัดแปรสมบัติด้านการทนแรงกระแทก หรือ impact modifier ที่มีจำหน่ายในทางการค้า ตัวอย่างเช่น สาร Biostrength จากบริษัท Arkema ซึ่งจะอยู่ในรูปของอนุภาคที่เรียกว่า core-shell particle ซึ่งจะมีข้อดีในด้านของขนาดอนุภาคที่เล็กละเอียด และชั้นที่พอลิเมอร์ที่ล้อมรอบอยู่ด้านนอก (shell) มักจะมีความสามารถในการเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ที่จะปรับปรุง

นอกจากนั้น ยังมีสาร BiomaxStrong จากบริษัท DuPont ซึ่งเป็นสารประเภทเอธิลีนโคพอลิเมอร์ ซึ่งมีทั้งเกรดปกติ (BiomaxStrong100) และเกรดที่สามารถใช้ในงานด้านที่สัมผัสกับอาหารได้ (BiomaxStrong120)

นอกจากนั้น ยังมีสาร Polaroid [BPMS250] จากบริษัท Rohm and Haas ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ในตระกูลอะคริลิค และมีจุดเด่นในด้านของความใสและสามารถใช้กับงานด้านที่ต้องสัมผัสหรือเกี่ยวข้องกับอาหารด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 4 แสดงตัวอย่างของสาร impact modifier ที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์

ชื่อการค้า	บริษัทผู้ผลิต	ลักษณะโครงสร้างและเคมีของสารดังกล่าว	ข้อสังเกต
Biostrength130	Arkema	Core-shell particle	Impact modifier (Transparent)
Biostrength150	Arkema	Core-shell particle	Impact modifier (Opaque)
BiomaxStrong 100	DuPont	Ethylene copolymer	Impact modifier for PLA. Non-food packaging
BiomaxStrong 120	DuPont	Ethylene copolymer	Impact modifier for PLA Food packaging
EMforceBio Paraloid [BPMS250]	Rohm and Haas	Specialty mineral Acrylic polymer	Impact modifier No effect on film clarity FDA and EU (Directive2002/72/EC) approved

สารเปอร์ออกไซด์

ตารางที่ 5 แสดงชนิดของสารเปอร์ออกไซด์ที่มีการอ้างถึงในข้อถือสิทธิ์ของสิทธิบัตรต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ซึ่งการใช้งานของสารเปอร์ออกไซด์เหล่านี้ส่วนใหญ่จะเป็นการใช้เพื่อวัตถุประสงค์ในการปรับปรุงสมบัติด้านความหนืดและการไหลของพอลิเมอร์หลอม นอกจากนั้นในบางกรณีจะเป็นการใช้งานเพื่อช่วยให้เกิดการผสมเข้ากันระหว่างพอลิเมอร์ 2 เฟสให้ดีขึ้น โดยการชักนำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล

สำหรับตัวอย่างของสารเปอร์ออกไซด์ชนิดอื่นๆ ที่ยังไม่ได้มีการศึกษาการใช้และอ้างเป็นข้อถือสิทธิ์ไว้ในสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับ PLA ได้แก่ Di(t-butylperoxy)trimethylcyclohexane [Luperox 231] 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexane [Luperox 331] (Half-life < 10 sec, ที่อุณหภูมิ 200 ºC)

ตารางที่ 5 สารเปอร์ออกไซด์ที่มีการอ้างเป็นข้อถือสิทธิ์ (claim) ในสิทธิบัตรต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง

ชื่อสารเคมี	ชื่อทางการค้า	สิทธิบัตรที่เกี่ยวข้อง
Dibenzoyl peroxide		U.S. Patent 6,559,244 [2003]
		U.S. patent 7,138,439 [2006]
		U.S. patent 7,393,590 B2
t-butylperoxy diethylacetate	Trigonox 27	U.S. Patent 6,559,244 [2003]
Di-lauroyl peroxide		U.S. Patent 6,559,244 [2003]
t-butylperoxy ethyl hexane		U.S. Patent 6,559,244 [2003]
t-butylperoxy isobutyrate	Trigonox 41	U.S. Patent 6,559,244 [2003]
t-butylperoxy acetate	Trigonox F	U.S. Patent 6,559,244 [2003]
t-butylperoxy benzoate	Trigonox C	U.S. Patent 6,559,244 [2003]
Diacetyl peroxide		U.S. patent 7,138,439 [2006]
		U.S. patent 7,393,590 B2
Cumyl hydroperoxide		U.S. patent 7,138,439 [2006]
		U.S. patent 7,393,590 B2
Methyl di(t-triallyl butyl peroxy) hexane		U.S. patent 7,138,439 [2006]
2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexane	Luperox101	U.S. patent 7,393,590 B2

โดยทั่วไปแล้ว การผสมสารเปอร์ออกไซด์จะมีวิธีการผสมได้ 2 แบบหลัก กล่าวคือแบบแรกเป็นการผสมเข้ากับสูตรคอมปาวด์ของพอลิเมอร์ ก่อนนำไปเข้าสู่กระบวนการผลิตขึ้นรูป เช่นการอัดรีด เป็นต้น และวิธีที่ 2 คือการผสมโดยตรงเข้ากับพอลิเมอร์ที่กำลังหลอมอยู่ในเครื่องมือผลิตขึ้นรูป ตัวอย่างเช่น Lacobucci [19] ศึกษาการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลและสมบัติด้านการไหลของ PLA โดยการ โดยฉีดสารเปอร์ออกไซด์ (ปริมาณ 0.25-0.5 % โดยน้ำหนัก) เข้าไปผสมกับพอลิเมอร์หลอมโดยตรงในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปแบบอัดรีด

โดยสารเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาดังกล่าว มี 2 ชนิดคือ 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane (ชื่อการค้า Trigonox 101) และ 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonane (ชื่อการค้า Trigonox 301) ผลจากการศึกษาพบว่า การใช้ Trigonox 101 จะส่งผลให้ PLA มีค่าดัชนีการหลอม (MFI) ลดลงจาก 8.2 เป็น 5.4 และ 4.2 (190 ºC, 2.16 kg) ในขณะที่ปริมาณเจลจะมีค่าเท่ากับ 1.2 และ 27 % เมื่อเติมสารเปอร์ออกไซด์ดังกล่าวลงไปในปริมาณ 0.25 และ 0.5 % ตามลำดับ ส่วนการใช้สาร Trigonox 301 ไม่ส่งผลให้ PLA มีค่า MFI และปริมาณเจลเปลี่ยนแปลงไปมากนัก

และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค gel permeation chromatography [GPC] พบว่าพอลิเมอร์ที่ผ่านการดัดแปรจะมีค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ทั้งนี้เชื่อว่าเกิดจากการที่สารเปอร์ออกไซด์ Trigonox 101 ที่เติมลงไปส่งผลให้เกิดโครงสร้างแบบกิ่งบนสายโซ่โมเลกุล PLA และทำให้มีความหนืดสูงขึ้น และถ้าเติมสารดังกล่าวมากเกินไปอาจจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา crosslinking ระหว่างโมเลกุลขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามงานวิจัยฯ ดังกล่าวไม่ได้ทำการศึกษาผลของการดัดแปรที่มีต่อสมบัติด้าน melt strength และความสามารถในการขึ้นรูปโดยกระบวนการ extrusion blown film process ในทำนองเดียวกันกับการใช้สารพลาสติไซเซอร์ ในกรณีที่ต้องการใช้งานฟิล์ม PLA ในด้านที่ต้องสัมผัสกับอาหาร ควรจะใช้สารเปอร์ออกไซด์ชนิดที่ไม่เป็นพิษและสัมผัสกับอาหารได้ (food grade) ตัวอย่างเช่น Dibutyl peroxide [Luperox DI]

สารเพิ่มความหนืด (Viscosity enhancers)

สารเพิ่มความหนืดทำงานโดยการทำปฏิกิริยาเคมีกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชัน และส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวกลับมาอยู่ในระดับที่สูงอีกครั้ง ตัวอย่างของสารเพิ่มความหนืดดังกล่าวได้แก่ โคพอลิเมอร์ที่เตรียมมาจาก สไตรีน เมธิลเมธาคริเลต และไกลซิดิลเมธาคริเลต ซึ่งมีชื่อทางการค้าว่า CESA® extend [20, 21] จะเห็นได้ว่าฟิล์ม PLA ที่ผ่านการคอมปาวด์โดยใช้สารเพิ่มความหนืดดังกล่าวจะสามารถเป่าขึ้นรูปได้ดี โดยมีรูปทรงของฟองลูกโป่งที่เสถียรกว่า

นอกจากการใช้สาร CESA แล้ว สารเพิ่มความหนืดชนิดอื่นๆ ที่มีการอ้างถึงในสิทธิบัตร U.S. Patent 5,594,095 [22] ได้แก่ สารเพิ่มความยาวสายโซ่ (chain extenders) เช่น ไอโซไซยาเนต สารออกซาโซลีน (oxazolines) และสารแอนไฮไดรด์ (anhydrides) เป็นต้น ซึ่งก็อาศัยหลักการเดียวกันกับสาร CESA กล่าวคือทำปฏิกิริยาเคมีกับสายโซ่ PLA โดยอาศัยหมู่ฟังก์ชันในสารดังกล่าว โดยมีข้อสังเกตว่าสารเพิ่มความหนืดเหล่านี้ ควรจะมีหมู่ฟังก์ชันที่มากกว่า 1 ทั้งนี้ก็เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ได้พร้อมกันหลายๆ โมเลกุล

สารนาโนเคลย์

สารนาโนเคลย์หรือ layer silicate ชนิดต่างๆ เป็นสารเติมแต่งที่น่าสนใจชนิดหนึ่ง ที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง โดยพบว่าการเติมสารดังกล่าวส่งผลให้สมบัติในด้านต่างๆ ของ PLA มีแนวโน้มที่ดีขึ้น เช่น สมบัติด้านความหนืด melt strength ความเป็นผลึก สมบัติเชิงกล การทนต่อการซึมผ่าน และอัตราการย่อยสลาย ตัวอย่างเช่น

Solarski และคณะฯ [23] ได้ทำการผสมนาโนเคลย์ชนิด Cloisite30B ลงไปใน PLA และพบว่าค่าการหดตัวลดลงถึง 38% นอกจากนั้น ยังพบว่าพอลิเมอร์คอมโพสิทที่ได้มีค่าปริมาณความเป็นผลึกและความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้นด้วย

นอกจากนั้น S.S.Ray และคณะฯ [24] ได้ทำการศึกษาผลของการเติมสารนาโนเคลย์ (ที่ผ่านการดัดแปรโดยใช้ trimethyl octadecylammonium cation) ลงไปผสมกับ PLA ในปริมาณ 4% โดยน้ำหนัก (PLACN4) โดยใช้กระบวนการผสมแบบหลอมด้วยเครื่องอัดรีด จากการศึกษาพบว่า นอกจากสมบัติเชิงกล เช่น storage modulus, flexural modulus, flexural strength จะดีขึ้นแล้ว สมบัติด้านการทนต่อการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน และอัตราการย่อยสลายทางชีวภาพของวัสดุนาโนคอมโพสิทดังกล่าวยังสูงขึ้นด้วย เมื่อเทียบกับ PLA ปกติ และจากการตรวจสอบโครงสร้างของวัสดุนาโนคอมโพสิทดังกล่าวด้วยเทคนิค XRD และ TEM พบว่าสารดังกล่าวมีโครงสร้างแบบ intercalation โดยพีคของสารนาโนเคลย์ดัดแปรในกราฟ XRD มีการขยับตำแหน่งจากมุม 2θ = 4.6 º ไปเป็น 3.0º และจากภาพถ่าย TEM (24) แสดงให้เห็นว่าสารนาโนอยู่กันแบบชั้น stack โดยเกิด intercalate และมีการกระจายตัวที่ดีพอสมควร และมีการเรียงตัวแบบ anisotropy โดยมีมิติของความยาวของ stack ของสารนาโนเคลย์ประมาณ 200 นาโนเมตร

ในทำนองเดียวกัน Ray และคณะฯ [25] ได้ทำการศึกษาสมบัติของนาโนคอมโพสิทของ PLA ผสมเลเยอร์ซิลิเกต พบว่าการเติมนาโนเคลย์ดังกล่าวลงไปส่งผลให้ค่าความหนืดขณะหลอม (melt viscosity) ของ PLA สูงขึ้น นอกจากนั้น ยังพบว่าอัตราการเกิดผลึก (crystallization rate) ของ PLA ก็เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน

Feijoo และคณะฯ [26] ศึกษาผลของการใช้นาโนเคลย์ชนิด MMT ที่ผ่านการดัดแปรโดย dimethyl hydrogenated tallow ammonium [OMMT] และโดย dimethylbenzyl dehydrogenated tallow ammonium [OMMB] ที่มีต่อ PLA (12% D-lactide) พบว่านาโนคอมโพสิททั้ง 2 ชนิดมีโครงสร้างแบบ intercalate และ exfoliate โดยสังเกตได้จากกราฟ XRD และภาพถ่าย TEM นอกจากนั้นยังพบว่าการเติมสาร OMMB มีผลทำให้สมบัติด้านการทนความร้อนของ PLA สูงขึ้นเล็กน้อย โดยพิจารณาจาก TGA เทอร์โมแกรม

Nam และคณะฯ [27] ศึกษาผลของสาร montmorillonite ที่ผ่านการดัดแปรโดย octadecyl ammonium cation (C18-MMT) ที่มีต่อสมบัติของ PLA พบว่าการเติม C18MMT ลงไปในปริมาณ 4% โดยน้ำหนัก ส่งผลทำให้อัตราการเกิดผลึกของ PLA สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าสารนาโนเคลย์ดังกล่าวสามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (nucleating agent) ได้

ในทำนองเดียวกัน Yang และคณะฯ [28] ทำการผสมเลเยอร์ซิลิเกตดัดแปรชนิดต่างๆ (เช่น octadecyl ammonium cation, trimethyloctadecyl ammonium cation, dinethyldioctadecyl ammonium cation) เข้ากับ PLA และพบว่านอกจากสารดังกล่าวจะทำหน้าที่เป็น nucleating agent ชักนำให PLA มีความเป็นผลึกจะสูงขึ้นแล้ว ค่าความหนืดขณะหลอม (melt viscosity) ของ PLA ก็จะสูงขึ้นด้วยเช่นกัน และด้วยแนวทางดังกล่าว Thellen และคณะฯ [29] สามารถทำการผลิตฟิลม์ PLA ผ่านกระบวนการอัดรีดและเป่า (blown film extrusion process) ได้โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดหมุนตามกัน (co-rotating twin screw extruder) ที่อุณหภูมิ 150, 155, 160, and 165 $^{\circ}$C (จากบริเวณโซน 1 ถึง โซน 4)

สารเติมแต่งชนิดอื่น ๆ

นอกจากนั้น ในสิทธิบัตรต่างๆ [30, 31] ยังได้กล่าวถึงสารเติมแต่งชนิดอื่นๆ ที่อาจจะใช้ในการผลิตขึ้นรูปของ PLA โดยผ่านกระบวนการเป่าฟิล์มอีก เช่น

- สารต้านการยึดเกาะระหว่างฟิล์ม (Anti-adhesion agent) เช่น ทัลคัม (Talc) แคลเซียมคาร์บอเนต และไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้อยู่ในช่วงประมาณ 2-5 % โดยน้ำหนัก
- สาร Slip additive ซึ่งมีหน้าที่ลดแรงเสียดทานระหว่างฟิล์มที่ซ้อนทับกัน ตัวอย่างเช่น สารสเตียราไมด์ (Steramides)
- Water scavenger ซึ่งเป็นสารที่ทำหน้าที่จัดการกับความชื้น เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของ PLA โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งจะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ดังกล่าวสั้นลง ตัวอย่างของสาร water scavengers ที่กล่าวถึงได้แก่ แอนไฮไดรด์ เอซิลคลอไรด์ โซเดียมซัลเฟต แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมคลอไรด์ ซีโอไลต์ และ ซิลิกาเจล

รายการเอกสารอ้างอิง (References)

1. Loong-Tak Lim, Rafael Auras, and Maria Rubino, (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. **33**, 820-852.
2. Kolstad, J. J., (1996). Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide-co-meso-lactide), *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 1079-1091.
3. http://natureworks.custhelp.com
4. http://www.plasticsportal.net
5. U.S. Patent No. 6,559,244B1; (2003) Processable poly(hydroxy acids).
6. U.S. Patent application No. 2006/0045940A1; (2006) Polylactic acid blown film and method of manufacturing same.
7. U.S. Patent No. 6,117,928; (2000) Polylactide films
8. U.S. Patent No. 6,987,138 B2; (2006) Biodegradable polylactide resin composition
9. U.S. patent No. 7,354,973 B2; (2008) Toughened poly(lactic acid) compositions
10. U.S. Patent No. 5,498,650; (1996) Poly(lactic acid) composition having improved physical properties
11. U.S. patent No. 7,138,439; (2006) Biodegradable compounds including poly(lactic acid) polymer compositions and products
12. U.S. Patent No. 7,368,503; (2008) Compatibilized blends of biodegradable polymers with improved rheology
13. U.S. Patent No. 7,393,590 B2; (2008) Biodegradable poly(lactic acid) polymer composition and films, coatings and products comprising Biodegradable poly(lactic acid) polymer compositions
14. U.S. Patent No. 5,922,832; (1999) Impact modified melt-stable lactide polymer compositions and processes for manufacture thereof
15. U.S. Patent No. 7,214,414B2; (2007) Biodegradable polymer blends for use in making films, sheets and other articles of manufacture
16. U.S. Patent No. 5,939,467; (1999) Biodegradable polymeric compositions and products thereof

17. http://www.ptonline.com/articles/200807fa1.html
18. U.S. patent application No. 2008/0050603, (2008) Branched Polylactic Acid Polymer and Method of Preparing Same
19. P. Iacobucci, Akzo, "Novel Organic Peroxides for Modification of PLA", *Nobel Polymer Chemicals*
20. U.S. Patent application No. 2007/0003774 A1; (2007) Polylactic acid shrink films and methods of manufacturing same
21. Plastic Additives & Compounding, "Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging", (2008) May/June, p.24
22. U.S. Patent No. 5,594,095; (1997) Viscosity-modified lactide polymer composition and process for manufacture thereof
23. S. Solarski, F. Mahjoubi, M. Ferreira, E. Devaux, P. Bachelet, S. Bourbigot, R. Delobel, P. Coszach, M. Murariu, A. Da silva Ferreira, M. Alexandre, P. Degee, P. Dubois, (2007). (Plasticized) Polylactide/clay nanocomposite textile: thermal, mechanical, shrinkage and fire properties. *J. Mater Sci.*, **42**, 5105-5117.
24. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto *and* K. Ueda, (2002). Polylactide layered-sylicate nano-composite: A novel degradable material. *Nano Letters*., **2**, *1093-1096.*
25. S. S. Ray, M. Okamoto, (2003). New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites, Melt Rheology and Foam Processing. *Macromol*. *Mater.* Eng., ***288***, *936*.
26. J.L.Feijoo, L.Cabedo, E. Gimenez, J.M.Lagaron, J.J.Saura, (2005) Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites. *J.Materials Science*, **40**, 1785-1788.
27. J. Y. Nam, S. S. Ray, M. Okamoto, (2003) Crystallization Behavior and Morphology of Biodegradable Polylactide/ Layered Silicate Nanocomposite", *Macromolecules*, **36**, 7126-7131.
28. K.K.Yang , X.L.Wang, Y.Z.Wang, (2007) Progress in nanocomposite of biodegradable polymer *J. Ind. Eng. Chem* 13, 485-500
29. C. Thellen, C. Orroth, D. Froio, D. Ziegler, J. Lucciarini, R. Farrell, N.A. D'Souza and J.A. Ratto, (2005) Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (L-lactide) blown films, *Polymer*, **46**, pp. 11716–11727.
30. U.S. Patent No. 6,121,410; (2000) Melt-stable semi-crystalline lactide polymer film and process for manufacture thereof
31. U.S. Patent No. 5,338,822; (1994) Melt-stable lactide polymer composition and process for manufacture thereof
32. J.R. Sarasua, AL.Arraiza, P.Balerdi, I.Maiza, (2005) Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends, *Polym Eng Sci.*, **45**, pp. 745-753.