

## POLIKONDENSASI AZEOTROPIK ASAM LAKTAT MENJADI POLI ASAM LAKTAT SEBAGAI BAHAN BAKU KEMASAN

Ahmad Ibrahim<sup>2</sup>, Hanny C. Wijaya<sup>3</sup>, Suminar S. Achmadi<sup>4</sup> dan Yadi Haryadi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pascasarjana Ilmu Pangan - IPB

Jl. Raya Darmaga, Bogor

<sup>2</sup>Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, FATETA - IPB

Jl. Darmaga, Bogor

<sup>3</sup>Departemen Kimia, FMIPA - IPB

Jl. Raya Pajajaran, Bogor

### ABSTRAK

**POLIKONDENSASIAZEOTROPIKASAM LAKTAT MENJADI POLIASAM LAKTAT SEBAGAI BAHAN BAKU KEMASAN.** Poli asam laktat (PLA) telah mulai dikenal sebagai bahan pengemas pangan karena memiliki ciri yang baik, seperti ciri mekanik, transparansi, keamanan, dan biodegradabilitas. Polikondensasi azeotropik asam laktat telah dilakukan dalam pelarut xilena dan menghasilkan kristal PLA yang diendapkan dengan pelarut metanol dengan bobot molekul 22.000. Gugus fungsinya dikonfirmasi dengan FT-Inframerah dan spektrofotometer ultraviolet. Analisis termal memperlihatkan suhu transisi kaca ( $T_g$ ) (40 °C sampai dengan 60 °C). Rendemen optimum (72%) diperoleh dalam waktu reaksi 30 jam menggunakan katalis serbuk timah 0,5%. Kristal PLA dibentuk menjadi film lewat metode pencampuran tak langsung dengan agar-agar sebagai bahan pengisi dan asam oleat serta trietanol amin sebagai pemlastis. Film yang dihasilkan memiliki kuat tarik 11 MPa dan *elongation* 77%.  $T_g$  film adalah 100 °C sampai dengan 140 °C. Sifat-sifat ini menunjukkan bahwa PLA berpotensi digunakan sebagai bahan pengemas.

**Kata kunci :** Asam laktat, poli asam laktat, polikondensasi azeotropik, film kemasan PLA

### ABSTRACT

**AZEOTROPIC POLYCONDENSATION OF LACTIC ACID TO POLYLACTIC ACID AS RAW MATERIAL FOR PACKAGING.** Polylactic acid (PLA) has been currently recognized as a suitable material for food packaging due to its preferable properties, such as mechanical strength, transparency, safety, and biodegradability. Azeotropic polycondensation of lactic acid has been performed in xylene and the resulted PLA crystal precipitated in methanol has molecular weight of 22,000. The functional groups were confirmed using Fourier transformed infrared and ultraviolet spectrophotometer. Analysis using differential thermal analyzer showed glass transition temperature ( $T_g$ ) (40-60°C). The optimum yield (72%) was obtained in 30 hours reaction time using 0.5% tin powder as the catalyst. The PLA was made into film by indirect mixing method with agar as filler and oleic acid and triethanol amine as plasticizers showed tensile strength of 11 MPa and elongation of 77%.  $T_g$  of the film was 100-140°C. These properties indicate that the PLA is potential for packaging material.

**Key words :** Lactic acid, polylactic acid, azeotropic polycondensation, PLA-based film.

### PENDAHULUAN

Pemanfaatan plastik konvensional yang diaplikasikan sebagai bahan pengemas, tidak hanya menghasilkan banyak keuntungan tetapi juga menimbulkan masalah sosial yang cukup serius seperti semakin tertimbunnya sampah. Selain itu, plastik dalam proses pembuatannya menggunakan sumber daya alam, yang ketersediannya semakin menipis dan sulit untuk diperbarui (*non-renewable*). Pada tahun 2003 produksi polimer dari minyak bumi mencapai 150 juta ton dan akan terus meningkat sekitar 4,5% per tahun [1]. Sumber daya

minyak dunia diperkirakan akan mengering dalam 80 tahun, gas alam dalam 70 tahun, dan batubara akan habis dalam 700 tahun ke depan. Dampak ekonomi dari penipisan sumber daya alam akan terasa lebih cepat karena kemungkinan harga plastik konvensional yang akan meningkat seiring dengan kelangkaan sumber daya alam untuk pembuatan plastik yang akan terjadi [2].

Sejak akhir abad ke-20, kepedulian konsumen internasional terhadap kemasan yang ramah lingkungan meningkat sangat pesat. Negara-negara maju telah

berlomba-lomba menciptakan kemasan yang dapat didaur ulang, berasal dari sumber daya alam yang dapat diperbaharui (*renewable*), dan biodegradabel. Dibandingkan dengan kemasan plastik konvensional yang dapat di daur ulang, penanganan pascapakai kemasan biodegradabel lebih mudah dan murah.

Poli asam laktat (*polylactic acid*, PLA) adalah polimer biodegradabel yang paling berkembang dibandingkan jenis-jenis polimer lainnya sebab polimer ini bersifat termoplastis sehingga mudah dibentuk oleh pemanasan. Selain itu suhu transisi kacanya ( $T_g$ ) sekitar 60 °C sehingga mampu digunakan untuk mengemas sebagian besar makanan tanpa mengalami degradasi. Polimer ini juga tahan terhadap pelarut, serta dapat berfungsi sebagai penahan (*barrier*) migrasi flavor maupun gas-gas lain [3] seperti beberapa plastik konvensional, yaitu plastik polietilena tereftalat (PET) yang cukup populer sebagai pengemas minuman ringan dan produk-produk makanan lainnya.

PLA tersusun dari monomer-monomer asam laktat yang disatukan secara langsung dari asam laktat (*lactic acid*) maupun secara tidak langsung melalui pembentukan laktida (dimer asam laktat). Asam laktat adalah senyawa asam hidroksi yang paling sederhana yang memiliki atom karbon asimetris. Asam ini bisa dihasilkan dari fermentasi karbohidrat oleh bakteri dalam bentuk asam *L*-laktat dan asam *D*-laktat [4].

Reaksi polikondensasi merupakan proses polimerisasi asam laktat secara langsung yang dapat memproduksi poli asam laktat dengan bobot molekul yang rendah (lebih kecil dari  $1.6 \times 10^4$ ) sehingga kurang baik jika digunakan sebagai bahan pengemas. Polikondensasi azeotropik merupakan pengembangan metode polikondensasi konvensional yang diharapkan dapat menghasilkan poli asam laktat dengan ciri yang baik untuk kemasan. Polikondensasi azeotropik menggunakan pelarut organik dan logam sebagai inisiator reaksi polimerisasi.

Penelitian ini bertujuan mempelajari proses polimerisasi asam laktat menjadi PLA melalui reaksi polikondensasi azeotropik. PLA yang dihasilkan ditujukan sebagai bahan baku pembuatan pengemas.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan dan Alat

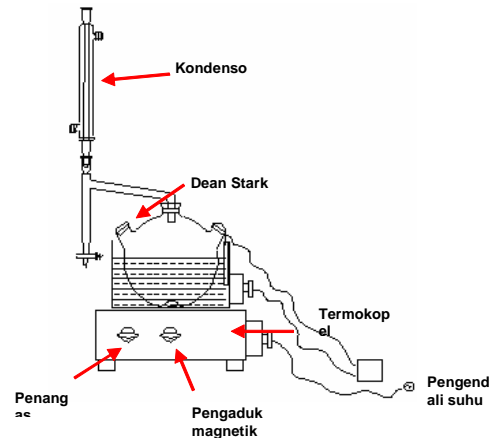
Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam laktat (Merck) sebagai monomer, *molecular sieves* 4A (Merck) sebagai penjerap molekul air, logam timah (Merck) sebagai katalis, xilena (Merck) sebagai pelarut, kloroform (Merck), metanol (teknis), etanol 80% (teknis), tepung agar (teknis), trietanolamin (Merck), asam oleat (Merck), PLA (Wako) dengan bobot molekul 5000 sebagai standar.

Alat yang digunakan adalah reaktor polimerisasi, neraca analitik, pelat pemanas, FT-Inframerah (Tensor 37 Bruker Jerman), penganalisis termal (DTA-50

Shimadzu), *Scanning Electron Microscope*, SEM (Jeol JSM 5300 LV), viskometer Ubbelohde, dan spektrofotometer UV-Visibel (Shimadzu).

### Tahap Perancangan Reaktor Polimerisasi

Reaktor polimerisasi dirancang untuk memperoleh PLA dengan cara termudah dan menggunakan peralatan sederhana. Rancangan reaktor didasarkan pada modifikasi reaktor hasil penelitian sebelumnya dan kemudian dilakukan uji coba reaktor.



Gambar 1. Reaktor polimerisasi polikondensasi azeotropik.

### Sintesis dan Optimasi

Asam laktat komersial didehidrasi selama pemanasan vakum ( $\sim 15$  mm Hg) pada suhu 50 °C. Pemanasan dihentikan setelah suhu mencapai 70 °C (tanpa mengubah tekanan yang digunakan). Sebanyak 20 g dari produk destilasi asam laktat dimasukkan dalam reaktor polimerisasi. Logam timah dengan konsentrasi (0%, 0,5%, 1%, dan 1,5%) dan 200 mL xilena ditambahkan dan reaksi dilakukan pada suhu 140 °C. Pengayak molekul (*molecular sieves*) digunakan untuk menampung uap destilasi. Proses ini dilakukan pada sistem tertutup selama (15 jam, 20 jam, 25 jam, 30 jam dan 35 jam) sebagai perlakuan.

Setelah reaksi selesai, produk dilarutkan dalam 300 mL kloroform untuk memisahkan logam timah. Terakhir, filtrat PLA yang dihasilkan dicampurkan dengan 1100 mL metanol. Bubuk putih kekuningan yang dihasilkan dicuci beberapa kali dengan metanol dan dikeringkan (80 °C, 2 jam). Sifat fisik dan mekanik PLA yang dihasilkan dibandingkan dengan PLA standar. Uji yang dilakukan meliputi gugus fungsi, serapan ultraviolet, dan sifat termal.

### Pembuatan Film PLA

Film dibuat dari hasil reaksi polimerisasi terbaik, dengan metode *mixing* tidak langsung. Formula film kemasan PLA dibuat dengan mencampur PLA

**Tabel 1.** Pita serapan PLA standar, PLA hasil sintesis, dan pustaka

Ikatan Kimia	Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )			
		PLA Standar	PLA Sintesis	Proikakis <i>et al.</i> 2002	Garlotta 2002
-OH	regang	3504	3510		3571
-CH-	regang	2998, 2946	2999		2995 (asim.), 2944 (sim.)
-C=O	regang karbonil	1749	1758	1781	1759
-CH <sub>3</sub>	Tekuk	1458	1458	1455	1453
-CH-	deformasi	1386	1386	1383	1382 (sim.), 1362 (asim.)
-C=O	Tekuk	1278	1294	1278	1268
-C-O-	regang	1189	1185,1133	1221, 1139	1194, 1130, 1093
-OH	Tekuk	1087	1044		1047
-C-C-	regang	955, 864	956, 921, 872	954, 868	926, 868

dengan agar-agar. Pada tahap awal pembuatan film, masing-masing PLA dan agar-agar dilarutkan terlebih dahulu. PLA dilarutkan dalam kloroform dan etanol 80%. Larutan PLA tersebut kemudian ditambah aditif (trietanol amina dan asam oleat). Agar-agar dilarutkan dalam akuades dan dipanaskan sampai tergelatinisasi pada suhu 65 °C selama 10 menit. Selanjutnya dilakukan pemanasan bahan-bahan formulasi (PLA dan agar) pada suhu 70 °C dan diaduk selama 20 menit. Campuran dicetak pada suhu 45 °C sampai dengan 50 °C, RH 50%, selama 2 jam, dilanjutkan pengkondisian pada suhu 35 °C sampai dengan 40 °C, RH 50 °C sampai dengan 60%, selama 18 jam. Terhadap film dilakukan uji sifat mekanis, sifat termal, dan analisis permukaan film.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Rancangan Reaktor Polimerisasi

Rancangan pada Gambar 1 dibuat berdasarkan modifikasi dari penelitian sebelumnya [4]. Selain itu, pada tahap ini juga dilakukan simulasi proses untuk memperoleh alur proses optimasi polimerisasi asam laktat. Modifikasi reaktor dilakukan dengan mengganti kondensor yang terpasang pada reaktor dengan *Dean Stark Trap* agar proses refluks dapat berlangsung dan air yang merupakan produk samping reaksi ditangkap oleh *molecular sieves* sehingga dapat dipisahkan dengan lebih sempurna. Dengan rancangan ini proses polimerisasi telah berhasil membentuk kristal PLA.

### Sintesis PLA

Melalui reaksi polikondensasi azeotropik di dalam reaktor dengan sistem tertutup produk PLA dapat disintesis dari asam laktat. Reaksi polikondensasi azeotropik merupakan modifikasi dari reaksi polikondensasi konvensional yang lebih sulit dan hanya dapat menghasilkan PLA dengan bobot molekul yang rendah [5]. Reaksi ini dilakukan dalam pelarut xilena untuk memudahkan pemisahan air dari produk. Reaksi ini juga dibantu oleh katalis (logam timah) untuk mempercepat reaksi terbentuknya PLA. Polikondensasi

azeotropik dalam larutan dapat mencegah terjadinya reaksi pesaing, yaitu pembentukan laktida dan reaksi degradasi PLA yang terbentuk [6,7].

Keberadaan gugus hidroksil dan karboksil pada asam laktat membuat asam laktat dapat diubah secara langsung menjadi poliester melalui reaksi polikondensasi konvensional. Reaksi esterifikasi sendiri merupakan reaksi kesetimbangan sehingga molekul air yang terbentuk harus disingkirkan agar reaksi polikondensasi dapat terus berjalan ke kanan. Ketidakefektifan penyingkiran molekul air bahkan dapat menyebabkan terhidrolisisnya PLA yang terbentuk. Reaksi polikondensasi konvensional menghasilkan PLA yang getas (*brittle*) [8].

### Analisis dan Pencirian PLA

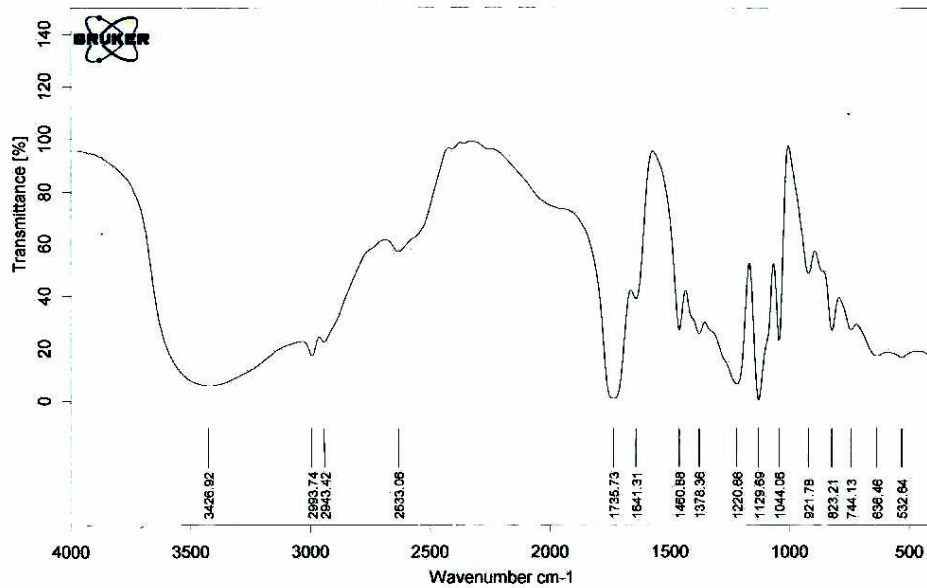
#### Gugus Fungsi

Spektrum inframerah asam laktat (Gambar 2) secara jelas memperlihatkan regangan O-H gugus hidroksil dengan indikasi kuat terbentuknya ikatan hidrogen, sebagaimana terlihat dari puncak lebar di daerah bilangan gelombang 3500 cm<sup>-1</sup>. Gugus karbonil sebagai regangan C=O ditunjukkan pada bilangan gelombang 1735 cm<sup>-1</sup>. Gugus hidroksil serta ikatan hidrogennya menghilang pada PLA (Gambar 3a dan 3b) sebagai akibat telah terjadinya polimerisasi. Gugus metilen sebagai regangan C-H tampak semakin kuat pada PLA standar maupun hasil sintesis di daerah bilangan gelombang 2999 cm<sup>-1</sup>. Ketiga spektrum ini membuktikan telah terbentuknya PLA melalui polimerisasi kondensasi azeotropik dari asam laktat.

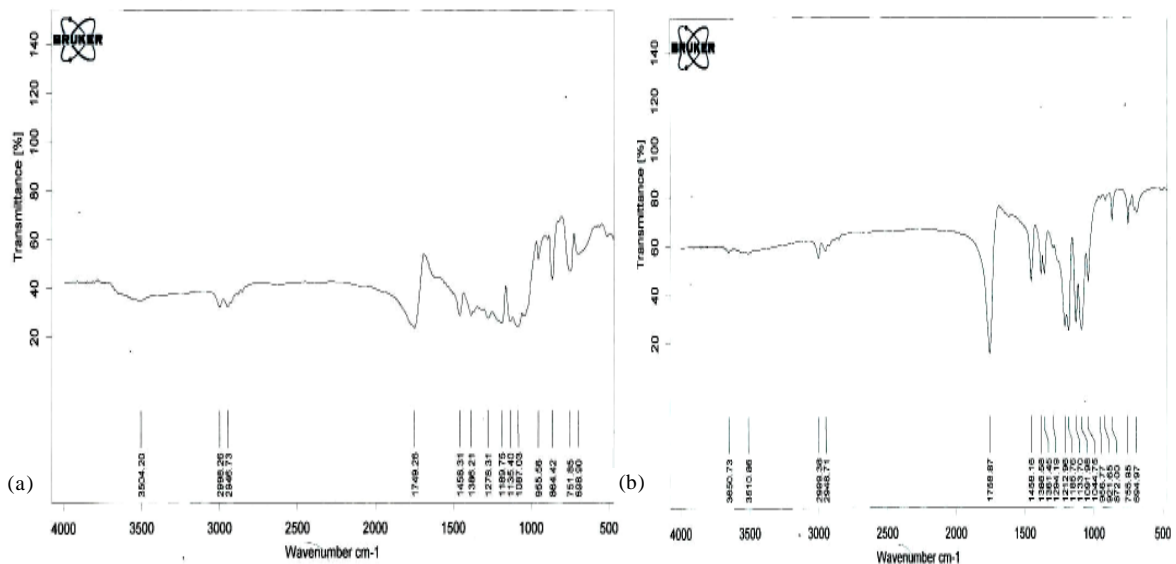
#### Serapan Ultraviolet

Analisis spektrum ultraviolet menggunakan Spektrofotometer *UV-Visible* menunjukkan bahwa absorbansi maksimum dari PLA hasil sintesis dalam pelarut kloroform adalah 242 nm dengan nilai absorbansi 1.6753 (Gambar 4).

Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Lalla dan Chugh (1990) diacu dalam penelitian sebelumnya [5] yang menyatakan bahwa PLA dalam



Gambar 2. Spektrum inframerah monomer asam laktat



Gambar 3. Spektrum inframerah PLA standar (a) dan PLA hasil sintesis (b).

pelarut kloroform memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang 240 nm yang menunjukkan adanya gugus ester dalam polimer tersebut.

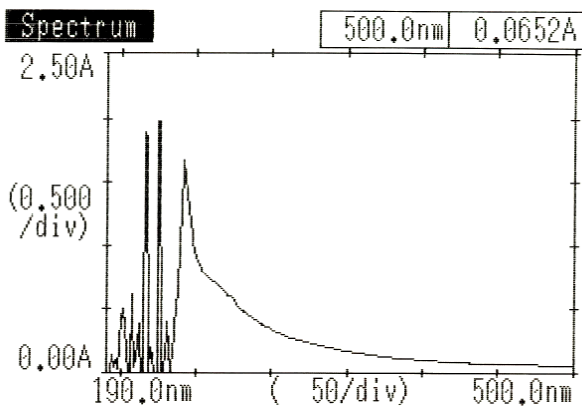
### Ciri Fisis

Secara visual, PLA yang dihasilkan berupa kristal berwarna putih. PLA yang disintesis larut sempurna dalam pelarut nonpolar seperti kloroform dan tidak dapat larut dalam pelarut polar seperti metanol. Sifat kelarutan ini sesuai dengan yang dilaporkan penelitian sebelumnya [8]. Dalam percobaan pengendapan fraksional yang dilakukan dengan penambahan metanol secara bertahap ke dalam larutan PLA dalam kloroform mengindikasikan bahwa polimer

yang terbentuk memiliki fraksi bobot molekul yang berbeda-beda.

### Sifat Termal

Pengujian sifat termal dilakukan dengan DTA-50 Shimadzu pada suhu 25 °C sampai dengan 300 °C. Nilai  $T_m$  dari PLA hasil sintesis (146,4 °C) lebih besar daripada PLA standar (57,69 °C), hal ini dapat membuktikan bahwa PLA hasil sintesis memiliki BM yang lebih tinggi dari BM standar yang lebih mudah meleleh. Hasil informasi dari produsen PLA standar (Wako) jg menunjukkan bahwa  $T_m$  dari PLA standar adalah 40 °C sampai dengan 55 °C. Nilai  $T_g$  dari PLA hasil sintesis adalah 40 °C sampai dengan 60 °C, sedangkan nilai  $T_g$  dari PLA standar tidak terdeteksi.



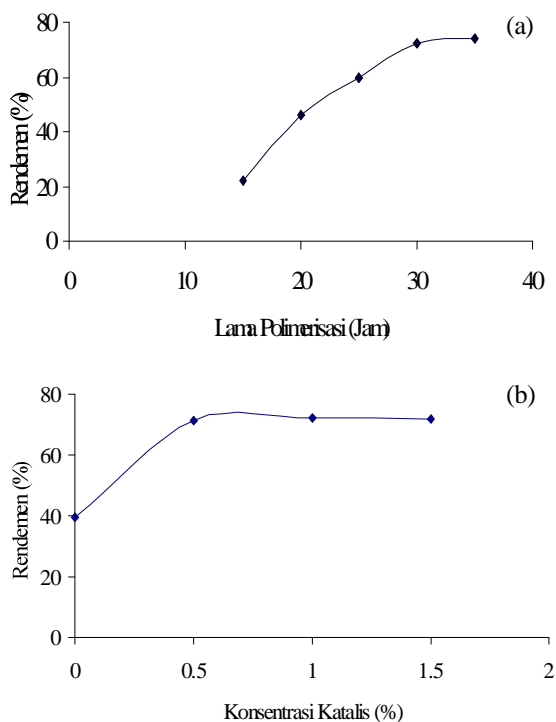
Gambar 4. Kurva serapan UV pada PLA hasil sintesis.

## Proses Polimerisasi Optimum

### Rendemen PLA

Sintesis PLA dioptimasi dengan dua perlakuan utama, yaitu lama polimerisasi dan konsentrasi katalis. Parameter utama dalam menentukan optimasi ialah rendemen dan bobot molekul PLA. Berdasarkan kaidah stoikiometri, rendemen teoretis yang dapat dihasilkan dari 20 g asam laktat melalui reaksi polimerisasi kondensasi dalam reaktor adalah 16 g.

Lama polimerisasi yang dicobakan ialah 15 jam, 20 jam, 25 jam, 30 jam, dan 35 jam dengan katalis 1%. Hubungan antara lama waktu polimerisasi dan rendemen dapat dilihat pada Gambar 6 (a). Rendemen hasil reaksi selama 30 jam tampaknya sudah mulai menunjukkan

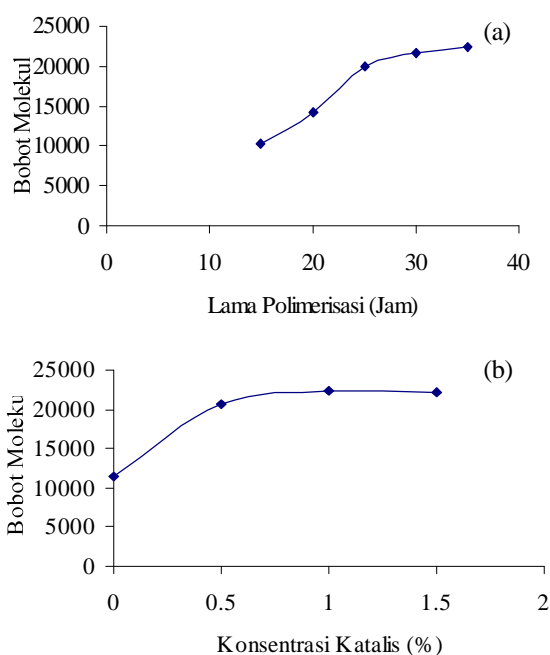


Gambar 6. (a) Hubungan antara waktu polimerisasi dan rendemen PLA dan (b) hubungan antara konsentrasi katalis dan rendemen PLA.

keadaan optimum. Selanjutnya reaksi akan dilakukan dalam waktu 30 jam dengan berbagai konsentrasi katalis. Pada Gambar 6 (b) terlihat bahwa adanya katalis reaksi meningkatkan jumlah rendemen PLA secara bermakna. Sementara itu, peningkatan konsentrasi katalis tidak mempengaruhi jumlah rendemen PLA secara bermakna.

### Bobot Molekul

Bobot molekul merupakan satu ciri polimer yang penting karena sangat mempengaruhi sifat-sifat fisik polimer. Viskositas diukur dengan menggunakan viskosimeter, menghasilkan data viskositas intrinsik yang dapat dikonversi menjadi data bobot molekul melalui persamaan Mark-Houwink [5].



Gambar 7. (a) Hubungan antara lama polimerisasi dan bobot molekul PLA dan (b) hubungan antara konsentrasi katalis dan bobot molekul PLA.

Pada Gambar 7 (a) terlihat bahwa bobot molekul PLA yang dihasilkan meningkat cukup tajam pada polimerisasi 15 jam sampai dengan 25 jam; setelah 25 jam tidak terjadi peningkatan bobot molekul yang bermakna. Bobot molekul PLA yang dihasilkan masih belum optimum, hal ini disebabkan suhu didih xilena (140 °C) yang relatif masih rendah sebagai pelarut azeotropik karena jauh lebih rendah dibandingkan titik didih beberapa oligomer yang atsiri [4], sedangkan penggunaan pelarut lain seperti difenil eter yang memiliki suhu didih lebih tinggi dapat menghasilkan PLA dengan BM sampai 240.000 (Ajioka *et al.* 1995).

Adanya katalis reaksi meningkatkan bobot molekul yang nyata pada PLA (Gambar 7b), peningkatan konsentrasi katalis dari 0,5% menjadi 1,5% tampaknya tidak mempengaruhi bobot molekul secara bermakna.

## Film Kemasan PLA

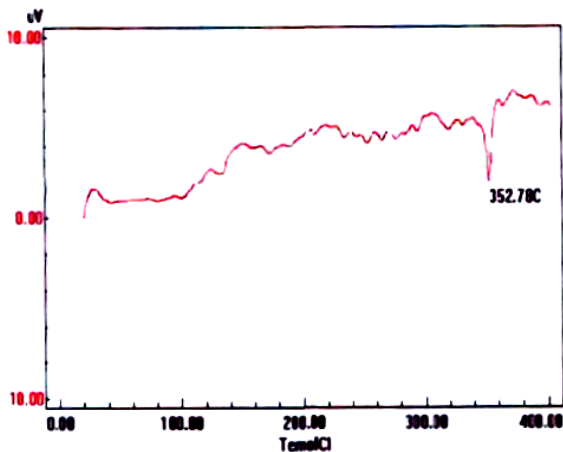
PLA membutuhkan senyawa aditif untuk menghasilkan film yang mempunyai ciri baik. Film dengan ciri baik artinya film tersebut mempunyai ciri mirip plastik konvensional, yaitu transparan, fleksibel, tidak berbau, tidak berwarna, dan mudah dicetak.

Senyawa aditif dapat berfungsi sebagai penguat melalui ikatan hidrogen, penguat fleksibilitas, atau penambah massa (*filler*). Asam oleat merupakan aditif yang bersifat hidrofobik sedangkan trietanol amin memiliki dua sisi, hidrofilik dan hidrofobik. Agar-agar yang merupakan rantai linear dari (1-3)- $\beta$ -D-galaktopiranosil dan (1-4)-3,6-anhidro- $\alpha$ -D-galaktopiranosil ditambahkan sebagai *filler*. Tanpa *filler*, PLA tidak dapat dibentuk dengan metode *casting*.

Formulasi film kemasan biasanya dilakukan dengan pencampuran langsung. Namun, perbedaan sifat kelarutan antara PLA dan agar-agar mensyaratkan pemisahan dalam pemanasan awal. Dengan proses pencampuran tidak langsung, pencampuran baru dilakukan setelah setiap bahan larut sempurna dalam pelarut yang berbeda. Pada saat pencampuran, kondisi kedua larutan harus dijaga agar tetap panas (>60 °C).

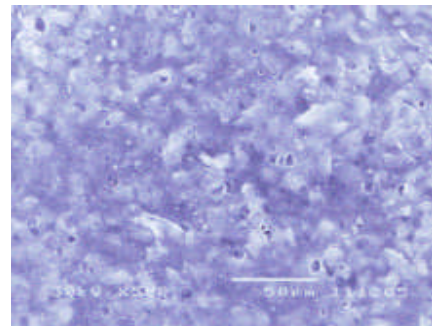
Dari hasil uji mekanik, film PLA memiliki kuat tarik (sampai 11 MPa) dan *elongation* (77 %) yang tidak jauh berbeda dengan kemasan konvensional seperti polietilen (Potter dan Hotchkiss 1995). Nilai *elongation* yang tinggi terlihat secara visual dari film kemasan yang tidak bersifat rapuh/getas.

Hasil pengukuran  $T_g$  menggunakan DTA menunjukkan bahwa film PLA yang mempunyai  $T_g$  100 °C sampai dengan 140 °C (Gambar 8). Dengan nilai  $T_g$  yang tinggi, film PLA dapat digunakan untuk pengemas produk yang memiliki suhu tinggi (di bawah suhu  $T_g$  pengemas). Penambahan agar-agar sebagai pengisi meningkatkan  $T_g$  film PLA. Kelompok senyawa hidrofilik biasanya mempunyai  $T_g$  yang tinggi sehingga mempengaruhi nilai  $T_g$  film PLA [9].



Gambar 8. Kromatogram DTA film PLA.

Hasil analisis SEM (Gambar 9) terhadap film PLA memperlihatkan adanya partikel PLA yang tidak membentuk kerangka dasar film yang menyatu dan membentuk gumpalan padat. Secara visual gumpalan ini tidak terlihat, namun dalam perbesaran hingga 500x terlihat sebagai padatan putih. Banyaknya padatan putih mengindikasikan pencampuran (*blending*) yang kurang sempurna; butir-butir PLA bersatu dan memadat sebelum film mengering. Apabila suhu pencetakan dapat dipertahankan pada suhu yang relatif tinggi dan waktu pencetakan dipercepat (dengan aplikator otomatis), padatan PLA yang tidak menyatu dalam struktur film tersebut dapat dikurangi atau bahkan tidak ada sama sekali.



Gambar 9. Hasil SEM PLA dengan perbesaran 500x.

## KESIMPULAN

Pengembangan metode polikondensasi konvensional menjadi polikondensasi azeotropik pada polimerisasi asam laktat menghasilkan PLA dengan bobot molekul sampai 22.000. Optimasi reaksi polimerisasi asam laktat dengan metode polikondensasi azeotropik dicapai pada lama polimerisasi 30 jam dan konsentrasi katalis logam timah 0,5 %. Formula film kemasan PLA menggunakan aditif asam oleat, trietanol amina, dan agar-agar menghasilkan film kemasan PLA dengan ciri yang cukup potensial sebagai bahan pengemas. Hal tersebut dicirikan oleh nilai kuat tarik (11 MPa), *elongation* (77%),  $T_g$  100 °C sampai dengan 140 °C, dan penampakan film yang baik.

## DAFTARACUAN

- [1]. VINK E.T.H., KARL R.R., DAVID A.G., PATRICK R.G., *J. Polym Degrad Stabil Rev* **80** (2003) 407
- [2]. BALKCOM M., WELT B., BERGER K., *Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic Acid-An Exciting New Packaging Material*. University of Florida (2002)
- [3]. TUOMINEN J., *Chain Linked Lactic Acid Polymer: Polymerization and Biodegradation Studies*. Helsinki University of Technology. Department of Chemical Technology. Polymer Technology (2003)

- [4]. PROIKAKIS C.S., TARANTILI P.A., ANDREOPOULOS A.G., *J. Elastom Plast* **34** (2002) 49-63
- [5]. GARLOTTA D., *J. Polym & Environ* **9** (2002) 63-84
- [6]. ENOMOTO K, AJIOKA M, YAMAGUCHI A. *Polyhydroxycarboxylic Acid and Preparation Thereof*. US Patent 5,310,865 [10 Mei 1994]
- [7]. OHTA M, OBUCHI S, YOSHIDA Y. *Lactic Acid Containing Hydroxycarboxylic Acid for the Preparation of Polyhydroxycarboxylic Acid*. US Patent 5512653. [30 April 1996]
- [8]. SÖDERGÅRD A., STOLT M., *Prog Polym Sci* **27** (2002)1123-1163
- [9]. PARAMAWATI R., Kajian Fisik dan Mekanik Terhadap Karakteristik Film Kemasan Organik dari Zein Jagung. *Disertasi. Pascasarjana*, IPB (2001)
- [10]. PRANAMUDA H., Pengembangan Bahan Plastik Biodegradabel Berbahan Baku Pati Tropis. *Seminar on-Air "Bioteknologi untuk Indonesia Abad 2001"*. Sinergi Forum PPPI Tokyo Institute of Technology (2001)
- [11]. GROSS R.A., KALRA B., Biodegradabel Polymers for the Environment. *Science.*, (2002) <http://www.sciencemag.org>. [13 Januari 2004]