

PENGARUH PENAMBAHAN LIGNIN TERHADAP STABILITAS TERMAL BIOKOMPOSIT POLIASAM LAKTAT / LIGNIN

Muhammad Ghozali, Yan Irawan, Wihatmoko Waskitoaji
Pusat Penelitian Kimia – LIPI, Kawasan Puspiptek Serpong, Banten 15314
e-mail : muhammad.ghozali@lipi.go.id

(Diterima 21-12-2016 Disetujui 16-05-2017)

ABSTRAK

Biomassa merupakan sumber daya alam terbarukan yang ketersediaannya sangat melimpah di Indonesia yang memiliki potensi besar untuk dikembangkan sebagai polimer biodegradabel terbarukan. Poliasam laktat atau polylactic acid (PLA) dan lignin merupakan material polimer biodegradabel yang secara ekonomi memiliki potensi yang sangat besar untuk dikembangkan. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penambahan lignin terhadap stabilitas termal biokomposit PLA/Lignin. Pembuatan biokomposit PLA/Lignin dilakukan dengan cara mencampurkan PLA dengan lignin dalam rheomix dengan suhu 200°C, kecepatan pengadukan 70 rpm selama 30 menit. Komposisi lignin yang ditambahkan adalah 5, 10, 15 dan 20 phr. Analisis menggunakan Fourier Transform Infra Red (FTIR) dilakukan untuk menentukan gugus fungsi biokomposit PLA/Lignin. Stabilitas termal biokomposit PLA/Lignin dipelajari menggunakan Termogravimetric Analysis (TGA). Hasil analisa stabilitas termal menunjukkan degradasi termal utama biokomposit PLA/Lignin pada berbagai komposisi terjadi pada rentang suhu 230-360°C. Penambahan lignin ke dalam biokomposit PLA/Lignin akan meningkatkan massa tersisa sehingga dapat meningkatkan stabilitas termal biokomposit PLA/Lignin tersebut. Meningkatnya massa yang tersisa ini disebabkan oleh struktur kimia lignin, yang menunjukkan kurang berkontribusi terhadap kemampuan terbakar material yang disebabkan karena tingginya kemampuan menjadi arang dan rendahnya pelepasan panas ketika dibakar, sehingga sangat berpotensi digunakan sebagai flame retardant untuk berbagai aplikasi.

Kata Kunci : biokomposit, poliasam laktat, lignin, stabilitas termal

ABSTRACT

Muhammad Ghozali, Yan Irawan, and Wihatmoko Waskitoaji. 2017. Effect of Lignin Addition on Thermal Stability of Polylactic Acid/Lignin Biocomposites.

Biomass is a highly abundant renewable natural resource available in Indonesia that holds great potential to be developed as a renewable biodegradable polymer. Polylactic acid (PLA) and lignin are among of those biodegradable polymer materials with a great potential of economic value to be developed. This research is purposed to study the effect of lignin addition on thermal stability of PLA/Lignin biocomposites. PLA/Lignin biocomposites has been manufactured by mixing PLA and lignin into rheomix at a temperature of 200°C with a stirring speed of 70 rpm for 30 minutes. The composition of lignin added was 5, 10, 15 and 20 phr. Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectrum analysis was conducted to determine the functional groups of PLA/Lignin biocomposites. The thermal stability was analyzed by termogravimetric analysis (TGA) and the results showed that the main thermal degradation occurred in temperature range of 230-360°C. The addition of lignin into PLA/Lignin biocomposites could increase residual mass which improves the thermal stability of PLA/Lignin bicomposites. The increase in the residual mass was due to the chemical structure of lignin, which indicates the less contribution to the material's burning ability due to its high ability to become charcoal and low heat release when burned, making it potentially used as a flame retardant for various applications.

Keywords : biocomposite, polylactic acid, lignin, thermal stability

PENDAHULUAN

Biomassa merupakan sumber daya alam terbarukan yang ketersediaannya sangat melimpah di Indonesia yang memiliki potensi besar untuk dikembangkan sebagai material biodegradabel terbarukan. Penelitian tentang pemanfaatan dan pengembangan material biodegradabel terbarukan ini berhubungan dengan semakin berkurangnya sumber daya yang berasal dari petroleum. Material polimer biodegradabel terbarukan yang memiliki potensi yang sangat besar untuk dikembangkan dan ditingkatkan nilai ekonominya adalah poliasam laktat dan lignin.

Poliasam laktat atau polylactic acid (PLA) merupakan polimer biodegradabel, bersifat termoplastik dan termasuk poliester alifatik yang biasanya diperoleh dari tanaman pertanian seperti jagung, sugar beets dan gandum^{1,2}. PLA memiliki beberapa kelebihan antara lain dapat terbiodegradasi, memiliki sifat mekanik yang baik^{3,4} dan mudah diproses⁵⁻⁶. Namun, PLA juga memiliki beberapa kelemahan, antara lain memiliki sifat sebagai penahan gas yang buruk, toughness rendah, ductility rendah, kestabilan termal rendah. Beberapa penelitian untuk mengatasi kelemahan-kelemahan tersebut telah dilakukan^{7,8}. Penambahan nanopartikel merupakan pendekatan yang menjanjikan untuk meningkatkan sifat mekanik, meningkatkan suhu distorsi panas, meningkatkan sifat penghalangnya⁹. Kombinasi PLA dengan selulosa nanocrystals atau selulosa nanoclays menggunakan twin-screw extruder untuk mendapatkan dispersi partikel yang lebih baik juga telah dilakukan¹⁰⁻¹².

Selain PLA, lignin merupakan sumber daya alam terbarukan yang ketersediaannya sangat melimpah¹³ dan biasanya tergabung dengan selulosa dan hemiselulosa¹⁴. Precursor utama lignin adalah 3 (tiga) monomer phenylpropanoids, yaitu p-coumaryl, coniferyl and sinapyl alcohols¹⁵. Pada umumnya, lignin merupakan makromolekul polyphenolic amorf kompleks dengan banyak cabang yang tersusun dari gugus fungsi polar dalam jumlah yang sangat banyak^{2,16}. Keberadaan gugus fungsi yang melimpah seperti gugus metoksi, karbonil, fenolik atau hidroksil alifatik, karboksil pada prinsipnya menghasilkan makromolekul yang rumit^{2,14}, namun hal ini merupakan salah satu alasan kenapa lignin menarik untuk dipelajari dan dimanfaatkan karena memberikan banyak fungsionalitas¹. Penelitian tentang pemanfaatan dan pengembangan lignin pada material komposit termoplastik, elastomer dan busa telah dilakukan^{17,18}. Aplikasi lignin juga telah dilakukan dalam komposit dengan berbagai biopolimer

seperti polihidroksi butirat¹⁸, pati^{19,20}, selulosa²¹ dan kitosan²². Lignin dapat digunakan untuk meningkatkan stabilitas termal¹⁴, aditif flame retardant^{23,24}, stabilizer²⁵, antioksidan²⁶, nucleating agent²⁷ dan compatibilizer^{28,29}. Keefektifan penggunaan lignin dalam campuran dengan berbagai polimer sintetik seperti polipropilen³⁰, polietilen terephthalate²³, polivinil alkohol, polietilen oksida²⁵, polivinil klorida³¹, polistirena³², low-density polyethylene and linear low-density polyethylene³³ juga telah dilaporkan dalam literatur.

Pada penelitian ini pembuatan biokomposit dilakukan dengan mengkompositkan PLA dengan lignin dengan berbagai komposisi. Tujuan utama penelitian ini yaitu untuk mempelajari pengaruh penambahan lignin terhadap peningkatan sifat ketahanan termal biokomposit PLA/Lignin.

BAHAN DAN METODE

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu Lignin dengan masa jenis 1,3 g/ml (25°C) (Sigma-Aldrich), poliasam laktat Ingeo 7001D, Kalium Bromida (KBr), gas nitrogen.

Tabel 1. Komposisi Biokomposit PLA/Lignin

Biokomposit	PLA (gram)	Lignin (gram)
PLA/Lignin 5 phr	100	5
PLA/Lignin 10 phr	100	10
PLA/Lignin 15 phr	100	15
PLA/Lignin 20 phr	100	20

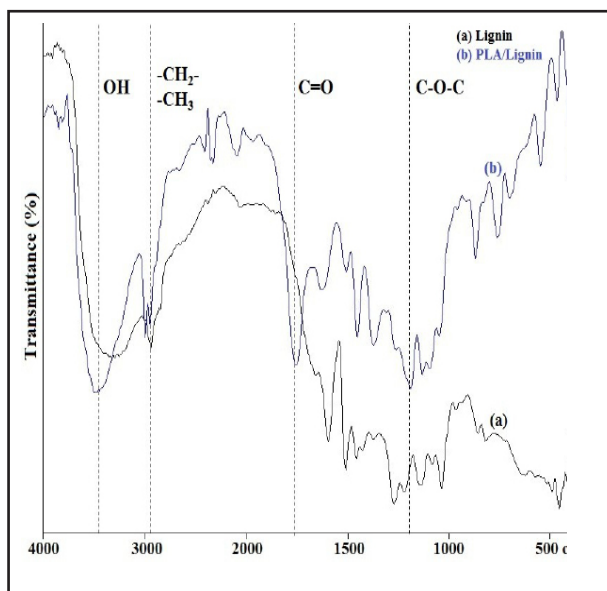
Pembuatan komposit dilakukan dengan mencampurkan poli asam laktat dengan lignin dalam Rheomix Haake PolyDrive dengan kondisi tempertur 200°C, 70 rpm selama 30 menit. Komposisi lignin yang ditambahkan ke dalam biokomposit PLA/Lignin adalah 5, 10, 15 dan 20 phr (Tabel 1). Biokomposit PLA/Lignin yang dihasilkan kemudian dibuat film menggunakan hotpress untuk selanjutnya dianalisa gugus fungsi dan sifat termalnya.

Analisa gugus fungsi PLA, Lignin dan biokomposit PLA/Lignin dilakukan menggunakan Fourier Transform Infrared (FTIR) pada bilangan gelombang 400-4000 cm⁻¹ untuk mengetahui munculnya puncak baru atau pergeseran puncak yang ada biokomposit PL/Lignin. Analisis ketahanan termal dilakukan dengan alat thermo gravimetry analysis STAPT 1600 menggunakan program linseis untuk mengetahui stabilitas termal biokomposit PLA/Lignin. Biokomposit sebanyak 15-25 mg dipanaskan sampai dengan suhu 500°C dengan laju pemanasan 10°C/menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

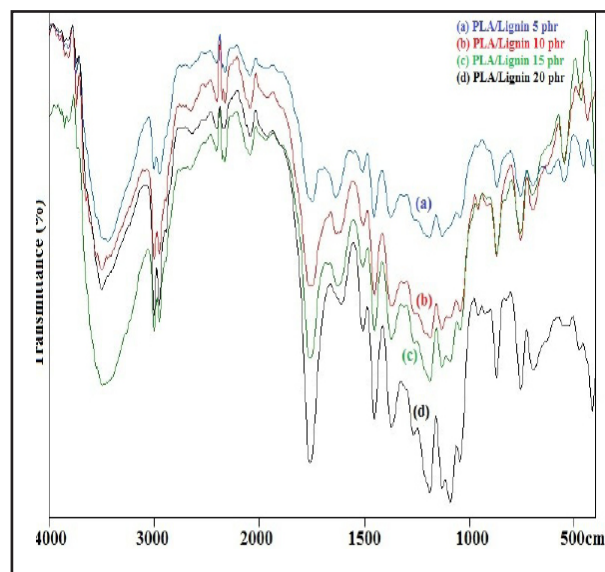
Analisis Fourier Transform Infrared (FTIR) digunakan untuk mengetahui adanya perubahan gugus fungsi yang terjadi pada biokomposit PLA/Lignin. Identifikasi gugus fungsi dapat dilihat dengan adanya pergeseran puncak serapan atau munculnya puncak serapan baru. Spektrum FTIR biokomposit PLA/Lignin ditunjukkan pada Gambar 1 dan Gambar 2.

Spektrum FTIR lignin (Gambar 1a) menunjukkan adanya puncak serapan melebar pada bilangan gelombang 3396-3203 cm^{-1} yang merupakan ikatan OH yang mengindikasikan kehadiran gugus OH yang berasal dari lignin. Puncak serapan pada bilangan gelombang 2953 cm^{-1} dan 2843 cm^{-1} merupakan ikatan CH yang menunjukkan gugus $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$. Puncak serapan pada bilangan gelombang 1593 cm^{-1} dan 1510 cm^{-1} merupakan puncak serapan yang berasal dari ikatan C-C, sedangkan puncak serapan pada bilangan gelombang 1458 cm^{-1} dan 1425 cm^{-1} berhubungan deformasi C-H dan vibrasi cincin aromatik C-H₃. Puncak serapan pada bilangan gelombang 1269 cm^{-1} , 1134 cm^{-1} dan 1031 cm^{-1} merupakan deformasi C-O dan C-H yang berasal dari monomer penyusun lignin yaitu syringyl dan guaiacyl [14,27].



Gambar 1. Spektrum FTIR (a) Lignin dan (b) PLA/Lignin

Figure 1. FTIR Spectrum of (a) Lignin and (b) PLA/Lignin

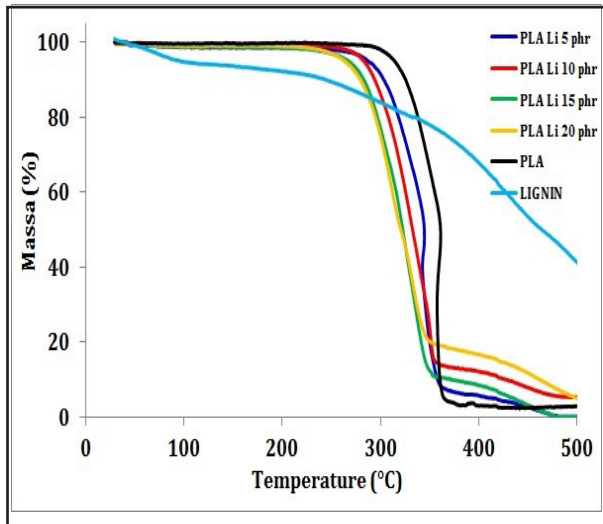


Gambar 2. Spektrum FTIR (a)PLA/Lignin 5 phr; (b) PLA/Lignin 10 phr; (c)PLA/Lignin 15 phr and (d) PLA/Lignin 20 phr

Figure 2. FTIR Spectrum of (a)PLA/Lignin 5 phr; (b) PLA/Lignin 10 phr; (c)PLA/Lignin 15 phr and (d) PLA/Lignin 20 phr

Pada spektrum FTIR biokomposit PLA/Lignin (Gambar 1b) menunjukkan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 1747 cm^{-1} yang berasal dari ikatan C=O yang menunjukkan adanya gugus karbonil C=O, sedangkan puncak serapan pada bilangan gelombang 1188 cm^{-1} merupakan ikatan simetris C-O-C dan puncak serapan pada bilangan gelombang 1045 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus methyl $-\text{CH}_3$ yang berasal dari PLA. Spektrum FTIR biokomposit PLA/Lignin pada berbagai variasi komposisi lignin ditunjukkan pada Gambar 2. Semua spektrum FTIR biokomposit PLA/Lignin pada berbagai komposisi menunjukkan kemiripan dan menunjukkan adanya puncak-puncak serapan yang berasal dari PLA maupun lignin. Hal ini menunjukkan bahwa PLA dengan lignin telah tercampur dengan baik.

Pengaruh penambahan lignin dengan berbagai komposisi terhadap kestabilan termal biokomposit PLA/Lignin dipelajari dengan analisa Thermogravimetric Analysis (TGA). Kurva TGA PLA, lignin dan biokomposit PLA/Lignin ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva TGA biokomposit PLA/Lignin
 Figure 3. TGA Curve of PLA/Lignin Biocomposites

Degradasi termal utama PLA terjadi pada suhu pada suhu 320-359°C¹⁸, sedangkan degradasi termal lignin berjalan dalam rentang suhu yang lebar. Degradasi termal lignin yang lebar ini disebabkan karena adanya berbagai gugus fungsi oksigen dalam struktur lignin. Pada umumnya lignin mulai terdegradasi secara perlahan pada suhu 40°C dengan degradasi termal utama terjadi pada kisaran suhu 300-500°C yang berhubungan dengan fragmentasi ikatan antar-unit²⁷. Degradasi termal utama ini berkaitan dengan pembentukan hidrokarbon aromatic, phenolic, hydroxyphenolic dan senyawa jenis guaiacyl-/syringyl yang kebanyakan produk memiliki gugus phenolic -OH³⁷.

Pada Gambar 3 terlihat degradasi termal utama untuk PLA/Li 5 phr pada suhu 265-360°C, PLA/Li 10 phr pada suhu 260-355°C, PLA/Li 15 phr pada suhu 240-350°C dan PLA/Li 20 phr pada suhu 230-345°C. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak komposisi lignin yang ditambahkan ke dalam biokomposit PLA/Lignin akan mengakibatkan degradasi termal utama bergeser ke arah suhu yang lebih rendah, yang mengindikasikan biokomposit PLA/lignin lebih rentan terhadap degradasi termal dan menyebabkan menurunnya ketahanan termal biokomposit PLA/Lignin. Hal ini berhubungan dengan degradasi rantai sisi propanoid lignin terjadi pada rentang suhu 230-260°C, dengan pembentukan metil-, etil- dan vinil-guaiacols dan vanillin. Hasil yang sama dilaporkan untuk degradasi pada suhu 240-260°C rantai sisi propanoid lignin dalam ferrulic acid, senyawa jenis lignin. β - β dan C-C linkage antar unit monomer lignin pecah pada 275-350°C, sementara recombination radical yang terbentuk mengarah pada pembentukan senyawa guaiacyl dan syringyl. Guaiacols dan syringols merupakan produk degradasi intermediate, kandungan

mereka menurun dengan meningkatnya suhu pirolisis. Turunan guaiacol terbentuk pada suhu rendah, dalam bentuk methyl guaiacol, ethylguaiacol, sementara turunan syringol, phenol dan catechol terbentuk pada suhu tinggi. Catechol dan turunannya, yang biasanya tidak ada dalam natural lignin, juga terbentuk dalam rentang suhu ini melalui reaksi dekomposisi sekunder dari guaiacol³⁷.

Pada suhu sekitar 334°C, PLA dan lignin memiliki tingkat ketahanan termal yang sama, hal ini ditunjukkan dengan massa tersisa yang hampir sama yaitu sebesar 80%. Namun pada suhu dibawah 334°C, PLA memiliki ketahanan termal yang lebih tinggi daripada lignin. Penambahan lignin ke dalam biokomposit PLA/Lignin sangat mempengaruhi ketahanan termal biokomposit PLA/lignin yang dihasilkan. Pada suhu dibawah 334°C semakin banyak lignin yang ditambahkan ke dalam biokomposit PLA/Lignin akan menurunkan ketahanan termal biokomposit PLA/Lignin dan mengakibatkan semakin rentan terdegradasi oleh panas. Massa yang tertinggal sebesar 80% dihasilkan oleh biokomposit PLA/Lignin pada suhu 318°C, 308°C, 297°C, 294°C berturut-turut untuk PLA/Li 5 phr, 10 phr, 15 phr dan 20 phr. Penurunan stabilitas termal PLA/Lignin biocomposites ini diduga disebabkan adanya ruang kosong dalam biokomposit PLA/Lignin dan terisi oleh oksigen atau udara yang terperangkap yang akan menginisiasi proses degradasi sehingga menurunkan kestabilan termalnya³⁸.

Pada Gambar 3 juga terlihat bahwa pada suhu diatas 334°C, ketahanan termal lignin lebih baik daripada ketahanan termal biokomposit PLA/Lignin dan ketahanan termal biokomposit PLA/Lignin lebih baik daripada ketahanan termal PLA. Lebih rendahnya ketahanan termal PLA disini berhubungan dengan salah satu kelemahan PLA yang dalam keadaan meleleh cenderung mengalami degradasi termal, yang berhubungan dengan suhu dan waktu tinggal. Degradasi termal PLA berhubungan dengan : (a) hidrolisis sejumlah air yang masih ada, biasanya dalam jumlah yang sangat sedikit, (b) depolimerisasi zipper-like, (c) oksidatif, pemutusan rantai utama secara acak, (d) transesterifikasi intermolekular menjadi monomer ester and oligomer esters, dan (e) transesterifikasi intramolecular yang menghasilkan pembentukan monomer dan oligomer laktida dengan berat molekul rendah⁶. Pada suhu diatas 200C, PLA dapat terdegradasi melalui pertukaran intra dan intermolekular ester, cis-elimination, radikal dan reaksi non-radikal, menghasilkan pembentukan CO, CO₂, acetaldehyde and methylketene⁶. Pada suhu diatas 270°C, homolisis rantai utama polimer dapat terjadi. Pembentukan acetaldehyde diharapkan meningkat dengan meningkatnya suhu proses karena meningkatnya

laju reaksi degradasi. Pembentukan acetaldehyde terbanyak pada suhu 230°C dan menurun pada suhu 440°C, yang diyakini disebabkan oleh degradasi termal dari asetaldehida, yang melibatkan reaksi berantai yang kompleks untuk membentuk metana dan karbon monoksida⁶. Sedangkan tingginya stabilitas termal lignin disebabkan oleh hadirnya unit phenylpropanoid kompleks yang mengandung gugus phenyl aromatik. Struktur aromatik ini sangat stabil terutama disebabkan oleh overlap p-orbitals yang memungkinkan delokalisasi π electrons¹⁴. Selain itu, kehadiran beberapa gugus hidroksil juga berkontribusi terhadap stabilitas struktur aromatik yang berada dalam struktur lignin¹⁴.

Pada suhu 365°C massa lignin, PLA, PLA/Li 5 phr, PLA/Li 10 phr, PLA/Li 15 phr, PLA/Li 20 phr yang tersisa masing-masing sebesar 75,72%, 4,98%, 7,63%, 13,62%, 10,46% dan 18,85%. Hal ini membuktikan bahwa penambahan lignin ke dalam biokomposit PLA/Lignin akan meningkatkan massa tersisa^{16,18} yang membuktikan bahwa penambahan lignin ke dalam biokomposit PLA/Lignin dapat meningkatkan stabilitas termal biokomposit PLA/Lignin tersebut. Hal ini berhubungan dengan tingginya stabilitas termal lignin yang terkandung dalam biokomposit tersebut sehingga akan meningkatkan ketahanan termal biokomposit PLA/Lignin. Stabilitas termal lignin yang tinggi disebabkan karena hadirnya aromatic phenyl groups. Selain itu, kehadiran beberapa gugus hidroksil juga berkontribusi terhadap stabilitas termal serta meningkatkan stabilitas struktur aromatik yang ada dalam lignin dan menghalanginya dari kerusakan karena pengaruh suhu¹⁴. Meningkatnya massa yang tersisa ini disebabkan karena struktur kimia lignin yang kurang berkontribusi terhadap kemampuan terbakar suatu material yang disebabkan karena tingginya kemampuan menjadi arang dan rendahnya pelepasan panas ketika dibakar^{2,39} sehingga lignin sendiri dapat berfungsi sebagai *flame retardant*³⁷. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak komposisi lignin yang ditambahkan ke dalam biokomposit PLA/Lignin, maka kandungan arang akan semakin banyak pula^{16,18,40} dan dapat mengakibatkan massa yang tersisa cenderung akan semakin banyak.

KESIMPULAN

Penambahan lignin ke dalam biokomposit PLA/Lignin akan meningkatkan massa tersisa, yang membuktikan bahwa penambahan lignin ke dalam biokomposit PLA/Lignin dapat meningkatkan stabilitas termal biokomposit PLA/Lignin tersebut. Meningkatnya

massa yang tersisa ini disebabkan oleh struktur kimia lignin, yang menunjukkan kurang berkontribusi terhadap kemampuan terbakar material yang disebabkan karena tingginya kemampuan menjadi arang dan rendahnya pelepasan panas ketika dibakar, sehingga sangat berpotensi digunakan sebagai *flame retardant* untuk berbagai aplikasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Gordobil O, Egués I, Llano-Ponte R, Labidi J. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2014; 108:330-338.
2. Yang W, Fortunati E, Dominici F, Kenny JM, Puglia D. Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. *European Polymer Journal*. 2015; 71:126-139.
3. Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, Castrovinci A, Camino G, Delobel R. The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 2008; 93(4):818-826.
4. Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*. 2004; 4:835-64.
5. Fortunati E, Armentano I, Iannoni A, Kenny JM. Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2010; 95:2200-6.
6. Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008; 33(8):820-852.
7. Jamshidian M, Tehrani EA, Imran M, Akhtar MJ, Cleymand F, Desobry S. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. *Journal of Food Engineering*. 2012; 110(3):380-389.
8. Jonoobi M, Harun J, Mathew AP, Oksman K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced poly(lactic acid) (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*. 2010; 70(12):1742-1747.
9. Fortunati E, Rinaldi S, Peltzer M, Bloise N, Visai L, Armentano I. Nano-biocomposite films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymer*. 2014; 101:1122-1133.
10. Fortunati E, Armentano I, Zhou Q, Iannoni A, Saino E, Visai L. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymer*. 2012; 87 (2):1596-1605.
11. Fukushima K, Tabuani D, Arena M, Gennari M, Camino

- G. Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly (lactic acid) nanocomposites. *Reactive & Functional Polymers*. 2013; 73(3):540–549.
12. Bourbigot S, Duquesne S, Fontaine G, Bellayer S, Turf T, Samyn F. Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008; 486(1): 1367-1381.
 13. Norgren M, Edlund H. Lignin:Recent advances and emerging applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014; 19:409–416.
 14. Gordobil O, Delucis R, Egüés I, Labidi J. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. *Industrial Crops and Products*. 2015; 72:46–53.
 15. Sederoff RR, MacKay JJ, Ralph J, Hatfield RD. Unexpected variation in lignin. *Current Opinion Plant Biology*. 1999; 2:145–52.
 16. Sahoo S, Misra M, Mohanty AK. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Composite Part A*. 2011; 42:1710-1718.
 17. Thakur VK, Thakur MK, Raghavan P, Kessler MR. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014; 2(5):1072–1092.
 18. Spiridon I, Leluk K, Resmerita AM, Darie RN. Evaluation of PLA–lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. *Composites: Part B*. 2015; 69:342–349.
 19. Bodirlau R, Teaca CA, Spiridon I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. *Composites Part B*. 2013; 44(1):575–583.
 20. Bhat R, Abdullah N, Din b Ro Hj, Tay G-S. Producing novel sago starch based food packaging films by incorporating lignin isolated from oil palm black liquor waste. *Journal of Food Engineering*. 2013;119:707-713.
 21. Nevárez LAM, Casarrubias LB, Celzard A, Fierro V, Muñoz VT, Davila AC. Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films. *Science and Technology of Advance Materials*. 2011; 12:045006.
 22. Chen L, Tang C, Ning Y, Wang C, Fu Q, Zhang Q. Preparation and properties of chitosan/lignin composite films. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2009; 5:739-746.
 23. Canetti M, Bertini F. Supermolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites. *Composites Science and Technology*. 2007; 67:31513157.
 24. Canetti M, Bertini F, De Chirico A, Audisio G. Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin. *Polymer Degradation and Stability*. 2006; 91:494-498.
 25. Kadla JF, Kubo S. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. *Compos Part A*. 2004; 35:395-400.
 26. Domenek S, Louaifi A, Guinault A, Baumberger S. Potential of lignins as antioxidant additive in active biodegradable packaging materials. *Journal of Polymer and the Environment*. 2013; 21:692-701.
 27. Bertini F, Canetti M, Cacciamani A, Elegir G, Orlandi M, Zoia L. Effect of ligno-derivatives on thermal properties and degradation behaviour of poly(3-hydroxybutyrate)-based biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2012; 97:1979-1987.
 28. Graupner N. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *Journal of Materials Science*. 2008; 43:5222-5229.
 29. Morandim-Giannettia AA, Agnelli JAM, Lanças BZ, Magnabosco R, Casarin SA, Bettini SHP. Lignin as additive in polypropylene/coir composites: thermal, mechanical and morphological properties. *Carbohydrate Polymers*. 2012; 87:2563-2568.
 30. Pouteau C, Dole P, Cathala B, Averous L, Boquillon N. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2003; 81:9-18.
 31. Mishra SB, Mishra AK, Kaushik NK, Khan MA. Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007; 183:273-276.
 32. Pouteau C, Baumberger S, Cathala B, Dole P. Lignin-polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. *Comptes Rendus Biologies*. 2004; 327:935-943.
 33. Alexy P, Kosiková B, Podstránska G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer* 2000; 41:4901-4908.
 34. Yeo J-S, Seong D-W, Hwang S-H. Chemical surface modification of lignin particle and its application as filler in the polypropylene composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015; 31:80–85.
 35. Ployetchara N, Suppakul P, Atong D, Pechyen C. Blend of polypropylene/poly(lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties. *Energy Procedia*. 2014; 56:201-210.
 36. Choudhary P, Mohanty, Nayak SK, Unnikrishnan L. Poly(L-lactide)/Polypropylene Blends: Evaluation of Mechanical, Thermal, and Morphological Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011; 121:3223–3237.
 37. Brebu M, Vasile C. Thermal Degradation of Lignin-A Review. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2010; 44(9):353-363.
 38. Dikobe DG, Luyt AS. Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites.

eXPRESS Polymer Letters. 2010; 4(11):729–741.

39. Detyothin S, Selke SE, Narayan R, Rubino M, Auras R. Reactive functionalization of poly (lactic acid), PLA: effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(12):2697–2708.
40. Sailaja RRN, Deepthi MV. Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. *Materials and Design*. 2010; 31:4369–4379.