

МИРОНЮК ОЛЕКСІЙ

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

<https://orcid.org/0000-0003-0499-9491>e-mail: o.myronyuk@kpi.ua**ХЛИСТУН СЕРГІЙ**

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

<https://orcid.org/0009-0006-8765-2360>e-mail: s.khlystun@kpi.ua

ВСТАНОВЛЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ГЛИБОКО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКУ НА ОСНОВІ ГЛІЦЕРИНУ ТА ХОЛІНХЛОРИДУ В ЯКОСТІ ПЛАСТИФІКАТОРІВ ПОЛІЛАКТИДУ

У статті розглядається можливість використання глибоко евтектичного розчинника (ГЕР) на основі гліцерину та холінхлориду як потенційного пластифікатора для полілактиду (PLA) — біорозкладаючого полімеру, що активно впроваджується у виробництво як заміник традиційних нафтохімічних матеріалів. Незважаючи на низку переваг, PLA характеризується високою температурою склування (~60 °C), що зумовлює його крихкість. Одним зі способів її зниження є введення пластифікаторів. З огляду на потребу у створенні більш екологічно безпечних систем, автори досліджують сумісність PLA з ГЕР на основі гліцерину та холінхлориду, а також з їх сумішами з поліетиленгліколем (ПЕГ 400). Перший етап дослідження передбачав розрахунок термодинамічних параметрів сумісності згідно з теорією Хансена. Використовуючи координати розчинності для PLA, ПЕГ 400, гліцерину та холінхлориду, встановлено, що відстань між центрами розчинності PLA та ГЕР без ко-пластифікатора перевищує радіус сфери сумісності полімеру. Розрахунки показали, що введення не менш ніж 87,5 мас.% ПЕГ у систему є необхідною умовою для забезпечення термодинамічної сумісності. Далі проведено експериментальні дослідження з використанням методу вимірювання температури прозорості порошків PLA, що дозволило оцінити вплив різних композицій пластифікаторів на сегментну рухливість полімеру. Отримані результати продемонстрували, що навіть при мольному співвідношенні холінхлориду до ПЕГ 1:1, яке формально не відповідає умовам сумісності за моделлю Хансена, спостерігається істотне зниження температури прозорості (на 36 °C), що свідчить про ефективну пластифікацію PLA. Таким чином, показано, що ГЕР на основі холінхлориду та гліцерину може бути використаний у якості пластифікатора PLA за умови додавання ко-пластифікатора, зокрема ПЕГ 400. Крім того, встановлено, що фактична ефективність суміші перевищує теоретично передбачену, що відкриває перспективи для подальших досліджень. У роботі також визначено можливі напрями оптимізації: зокрема, застосування менш полярних ГЕР (наприклад, на основі ментолу та деканової кислоти), а також глибше вивчення причин розбіжностей між теоретичними прогнозами та експериментальними результатами, що базуються на зміні температури прозорості PLA. Результати дослідження можуть бути використані при створенні нових екологічно безпечних композицій на основі PLA для пакувальних матеріалів, волокон та біомедичних виробів.

Ключові слова: полімер, сумісність, розчинність, іонні рідини.

MYRONYUK OLEKSIY, KHLYSTUN SERHIY

National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

DETERMINATION OF THE POSSIBILITY OF USING A DEEP EUTECTIC SOLVENT BASED ON GLYCEROL AND CHOLINE CHLORIDE AS A PLASTICIZER FOR POLYLACTIC ACID

The article examines the possibility of using a deep eutectic solvent (DES) based on glycerol and choline chloride as a potential plasticizer for polylactic acid (PLA) — a biodegradable polymer that is actively being introduced into production as a substitute for traditional petrochemical materials. Despite several advantages, PLA is characterized by a high glass transition temperature (~60 °C), which results in its brittleness. One way to lower this temperature is by introducing plasticizers. Given the need to create more environmentally friendly systems, the authors investigate the compatibility of PLA with DES based on glycerol and choline chloride, as well as with their mixtures with polyethylene glycol (PEG 400). The first stage of the study involved calculating thermodynamic compatibility parameters according to Hansen's theory. Using solubility parameters for PLA, PEG 400, glycerol, and choline chloride, it was found that the distance between the solubility centers of PLA and the DES (without a co-plasticizer) exceeds the radius of the polymer's solubility sphere. The calculations showed that the introduction of at least 87.5 wt.% PEG into the system is a necessary condition to ensure thermodynamic compatibility. Subsequent experimental research involved measuring the transparency temperature of PLA powders, which allowed for the evaluation of how different plasticizer compositions affect the segmental mobility of the polymer. The obtained results demonstrated that even at a molar ratio of choline chloride to PEG of 1:1 — which formally does not meet the compatibility conditions according to the Hansen model — a significant decrease in transparency temperature (by 36 °C) was observed, indicating effective plasticization of PLA. Thus, it was shown that DES based on choline chloride and glycerol can be used as a plasticizer for PLA provided that a co-plasticizer, particularly PEG 400, is added. Furthermore, it was established that the actual effectiveness of the mixture exceeds the theoretically predicted one, opening up prospects for further research. The study also identifies possible directions for optimization, including the use of less polar DESs (e.g., based on menthol and decanoic acid), and a deeper investigation into the reasons for discrepancies between theoretical predictions and experimental results based on changes in PLA transparency temperature. The research findings may be used in the development of new environmentally friendly PLA-based compositions for packaging materials, fibers, and biomedical products.

Keywords: polymer, compatibility, solubility, ionic liquids.

Стаття надійшла до редакції / Received 23.05.2025

Прийнята до друку / Accepted 26.06.2025

Постановка проблеми

Використання полімерів, синтезованих з відновлювальних джерел сировини є сучасним трендом зеленої трансформації галузі високомолекулярних матеріалів, спрямованим як на зменшення вуглецевого сліду технологій, так і зниження залежності від викопних ресурсів, насамперед нафти та природного газу.

Полілактид є одним з найбільш технологічно досконалих на даний момент біоосновних та біорозкладних полімерів з усталеними властивостями класів матеріалу під конкретні призначення – філамент для 3д друку, матеріал для лиття під тиском, виробництва плівок або волокон, тощо. Особливістю цього матеріалу є порівняно висока температура склування – 60 °С, що обумовлює його крихкість при звичайних температурах вискористання. Зниження цієї температури, а також відповідне збільшення ударної в'язкості, пониження крихкості можливе за рахунок введення пластифікаторів, з яких найбільш ефективним наразі є поліетиленгліколь. Основним механізмом дії пластифікаторів є зниження міжмолекулярної взаємодії полімеру, в чому вони є аналогічними до розчинників з тою лише різницею що останні є леткими. Цієї риси позбавлені глибоко евтектичні розчинники (ГЕР), які зазвичай є нелеткими системами і можуть інтегруватися з полімерами підвищуючи їх експлуатаційну придатність. Втім, багато ГЕР є полярними системами, сумісність яких з неполярними полімерами викликає сумніви, тож існує потреба в аналізі та експериментальному підтвердженні сумісності цих двох класів матеріалів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Серед основних класів пластифікаторів, що застосовуються для модифікації полілактиду, варто згадати поліестери, похідні жирних кислот, а також деякі епоксидовані рослинні олії. Поліестери, зокрема полі(адипінати) або полі(бутиленсебацинати), добре сумісні з полілактидом і забезпечують значне зниження модулю пружності при збереженні термічної стабільності. Похідні жирних кислот, як-от ацетиловані моногліцериди або лінійні аліфатичні складні ефіри, здатні ефективно зменшувати крихкість полілактиду, водночас не викликаючи фазового розділення за помірних концентрацій [1].

Особливий інтерес становлять пластифікатори на основі епоксидованих природних олій, наприклад епоксидована соєва або лляна олія. Вони не лише пом'якшують матрицю полілактиду, але й потенційно можуть вступати в реакції з кінцевими групами полімеру, стабілізуючи структуру композиту. Варто зазначити, що вибір пластифікатора завжди потребує врахування не лише його ефективності в плані покращення механічних властивостей, а й його впливу на біорозкладність та безпечність для довкілля.

Одним із найпоширеніших та найбільш вивчених пластифікаторів для полілактиду є поліетиленгліколь (ПЕГ), зокрема з молекулярною масою від 400 до 4000 г/моль. Його використання дозволяє суттєво знизити температуру склування PLA, підвищити гнучкість та покращити ударну в'язкість матеріалу, часто з більшою ефективністю порівняно з іншими низькомолекулярними добавками. ПЕГ добре сумісний з PLA, що забезпечує однорідність структури композиції навіть при відносно високих концентраціях [2]. Однак головним недоліком ПЕГ є його гідрофільна природа, яка призводить до підвищеної водопоглинальності та водорозчинності готових матеріалів. Це обмежує застосування таких композицій в умовах підвищеної вологості або у водному середовищі, зокрема для пакування харчових продуктів з високим вмістом вологи чи у біомедичних виробках, що контактують з біологічними рідинами.

Проблема підбору пластифікатора, особливо коли це стосується нових речовин, по суті є аналогічною до підбору розчинника і може бути виконана з використанням підходу Хансена [3]. Відомо, що для одержання однорідних розчинів полілактиду зазвичай використовують органічні розчинники середньої або низької полярності, наприклад, хлороформ, дихлорметан, тетрагідрофуран (ТГФ), ацетон та етилацетат. Хлороформ і дихлорметан забезпечують високу розчинність полілактиду навіть при кімнатній температурі, що робить їх зручними для лабораторних досліджень, зокрема при виготовленні плівок методом лиття з розчину. Тетрагідрофуран також широко використовується завдяки своїй здатності добре взаємодіяти з ефірними та карбоксильними групами в ланцюгу полілактиду [4].

Глибоко евтектичні розчинники (ГЕР) — це клас рідин, які утворюються в результаті змішування двох або більше компонентів, що здатні утворювати стабільну рідку фазу при температурі, значно нижчій за температуру плавлення кожного з компонентів окремо. Однією з найбільш досліджених систем є комбінація холінхлориду як акцептора водневого зв'язку з гліцерином, що виступає донором [5]. Такі системи мають значну іонну компоненту у своєму складі завдяки наявності катіонів холіну та аніонів хлориду, що зумовлює їх високу полярність і здатність розчиняти широкий спектр органічних та неорганічних речовин. Втім, ця полярність може бути занадто високою. Як показано в роботі [6], гліцерин сам по собі не є якісним пластифікатором для полілактиду, а підходить для більш полярних матеріалів, наприклад крохмалю.

Загалом, розширення спектру пластифікаторів за рахунок включення іонних рідин відкриває можливість додаткового використання обох класів матеріалів, забезпечення пластичності полілактиду або зливання його частинок при формуванні покриттів з дисперсій або порошків без використання летких органічних розчинників. При цьому принципова можливість такого суміщення потребує уточнення.

Мета роботи полягає у визначенні сумісності полілактиду з глибоко евтектичним розчинником на основі гліцерину та холінхлориду аналітичним методом на основі теорії Хансена та експериментальними методом точки прозорості.

Виклад основного матеріалу

Визначення сумісності полілактиду та глибоко евтектичного розчинника на основі холінхлориду та

гліцерину здійснювалося на основі підходу Хансена. Для цього використовувалися розрахункові параметри розчинності для сумішей гліцерину, холінхлориду та поліетиленгліколю, відстань між центром розчинності суміші та центром розчинності полімеру і радіус його сфери розчинності.

Термодинамічні параметри розчинності компонентів системи наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Координати розчинності Хансена матеріалів, використаних в роботі.

Речовина	δ_D	δ_P	δ_H	Джерело
Полілактид	16.5	9.9	6.4	[7]
Поліетиленгліколь 400 (PEG)	14.6	7.5	9.4	[8]
Гліцерин (GL)	17.4	12.1	29.3	[9]
Холінхлорид (ChCl)	33.2	19.5	18.4	[10]

У відповідності до [11], радіус сфери розчинності полілактиду R_0^{PLA} становить 8,5.

Для розрахунку термодинамічних координат суміші PEG-GL-ChCl використовується рівняння (1):

$$\delta_x^{mix} = \sum \chi_i \times \delta_x^i, \quad (1)$$

де δ_x^{mix} – параметр розчинності суміші (mix), x – вид параметру: дисперсійний (D), полярний (P) або водневий (H), χ_i – мольна доля компоненту i в суміші, δ_x^i – параметр розчинності компоненту суміші i виду x.

При розрахунку фіксується мольне співвідношення гліцерину до холінхлориду (2:1). Приймається що умовою розчинності є виконання нерівності (2).

$$R_0^{PLA} > \sqrt{(\delta_D^{PLA} - \delta_D^{mix})^2 + (\delta_P^{PLA} - \delta_P^{mix})^2 + (\delta_H^{PLA} - \delta_H^{mix})^2}, \quad (2)$$

За результатами розрахунку побудовано криву, яка відображає залежність відстані між центрами розчинності суміші пластифікаторів та полілактиду (Рис.1). Використовуючи умову того що ця відстань повинна бути нижчою за радіус сфери розчинності, знаходимо що мінімальний вміст поліетиленгліколю в суміші повинен бути 87,5 мас. %.

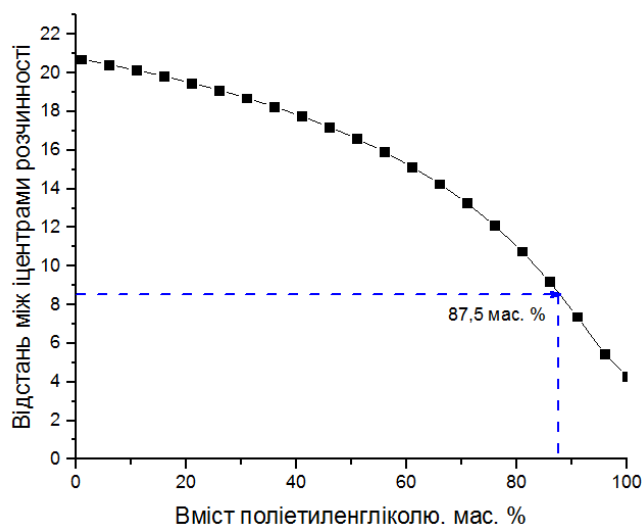


Рис. 1 – Залежність сумісності системи пластифікаторів з полілактидом від вмісту поліетиленгліколю

Практично цей результат було перевірено за зниженням температури прозорості порошку полілактиду марки 6040 D Ingeo Polymer (Nature Works LLC, США) з розміром частинок 1-20 мкм ($D_{50\%} = 3$ мкм). Як видно з таблиці 2, найсильніше пригнічує значення температури прозорості поліетиленгліколь – на 43 °С. Хоча евтектичний розчинник також знижує це значення на 7 °С, він набагато гірше справляється з цією задачею. Однак, в суміші 1:1, яка повинна була б бути несумісною з ПЛА виходячи з розрахунків Хансена, температура пригнічується на 36 °С, що вказує на підвищення сегментної рухливості та вільного об'єму полімеру в присутності цього пластифікатора.

Таблиця 2

Температури прозорості порошків

№ п/п	Матеріал	Вміст комплексу пластифікаторів, мас. %	Температура прозорості, °С
1	PLA	0	128
2	PLA+ChCl	20	121
3	PLA+PEG 400	20	85
4	PLA+ (ChCl+PEG 400 1:1)	20	92
5	PLA+PEG 400	10	102

Таким чином, можна резюмувати що використання таких полярних глибоко евтектичних розчинників як суміш холінхлориду та гліцерину в якості пластифікатора є можливим при умові введення додаткового ко-пластифікатора, який є початково сумісний з полімером. Ефективне кількісне співвідношення при цьому є зміщеним в бік підвищення можливого вмісту іонної рідини у порівнянні з ефективною межею, передбаченою за методом Хансена.

Звертає на себе увагу той факт, що при вмісті поліетиленгліколю 400 в системі на рівні 10 мас. % (зразок № 5 з Табл.1) зниження температури прозорості відчутно менше ніж у зразку 4 де поліетиленгліколю така ж кількість. Тобто, одержана ефективність пластифікації є вищою ніж можна очікувати якщо сприймати іонну рідину як не пластифікатор.

Перспективними напрямками розвитку результатів дослідження є використання менш полярних глибоко евтектичних сумішей, які можуть знаходитися в середині сфери розчинності полілактиду, наприклад еквімолекулярної суміші D-L-ментолу та деканової кислоти [12]. Та більш глибоке розуміння причини відхилень прогнозу теорії Хансена від експериментальних результатів, зокрема, стосовно температури прозорості порошків.

Загалом, пластифікація PLA із використанням іонних рідин відкриває нові горизонти для розширення спектру його використання в різних галузях. Іонні рідини, які вирізняються низьким тиском парів, хімічною інертністю, термічною стабільністю та можливістю тонкого налаштування хімічної структури, здатні значно покращити експлуатаційні характеристики полімеру, зокрема зменшити температуру склування, підвищити гнучкість і зберегти механічну міцність. Такі модифікації створюють передумови для використання полілактиду в пакувальній промисловості, де потрібна не лише біорозкладність, але й гнучкість та бар'єрні властивості. У медицині пластифікований глибоко евтектичними розчинниками полілактид може застосовуватись для виготовлення біосумісних плівок, м'яких імплантатів або контрольованих систем вивільнення лікарських засобів. У галузі електроніки перспективним є створення біополімерних покриттів або елементів гнучкої електроніки з антистатичними властивостями, яких можна досягти шляхом введення провідникових іонних рідин. Крім того, модифікований полілактид може знайти застосування у виробництві побутових товарів, упаковки харчових продуктів, сільськогосподарських плівок та 3D-друку, де необхідна комбінація екологічності та механічної адаптивності. Отже, використання іонних рідин як пластифікаторів полілактиду відкриває широкі перспективи комерційного застосування цього біополімеру в умовах підвищених вимог до функціональності та екологічної безпеки матеріалів.

Висновки

В ході роботи вперше встановлено, що полілактид може бути пластифікований глибоко евтектичним розчинником на основі холінхлориду та гліцерину при умові використання додаткового ко-пластифікатора, наприклад, поліетиленгліколю 400.

Показано, що за моделлю Хансена масове співвідношення іонна рідина-ко-пластифікатор, яке задовольняє умовам сумісності становить 12,5:87,5 відповідно. Однак, експериментально доведено що за співвідношення цих рідин 1:1 вони знижують температуру прозорості порошку полілактиду вище, ніж очікувалося виходячи з гіпотези що ГЕР є непластифікатором.

Сформовано рекомендації щодо подальшої розробки пластифікаторів полілактиду на основі біополімерів: підбір менш полярної іонної рідини з потенційно більшою сумісністю з полімером, що забезпечить зниження або відсутності необхідності використовувати ко-пластифікатор та встановлення принципів причин недостатньої точності прогнозу ефективності систем пластифікаторів на основі теорії Хансена.

This research was funded by Ministry of Education and Science of Ukraine, agreement number PH/53-2024 (26.09.2024) (European Union aid instrument for fulfilling Ukraine's obligations in the Framework Program of the European Union for Scientific Research and Innovation "Horizon 2020").

Література

1. Mastalygina, E. E., & Aleksanyan, K. V. (2024). Recent approaches to the plasticization of poly(lactic acid) (PLA) (A review). *Polymers*, 16(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/polym16010087>
2. Septevani, A. A., & Bhakri, S. (2017). Plasticization of poly(lactic acid) using different molecular weight of poly(ethylene glycol). *AIP Conference Proceedings*, 1904(1). <https://doi.org/10.1063/1.5011895>
3. Experimentally determined Hansen solubility parameters of biobased and biodegradable polyesters. (n.d.). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Retrieved from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.3c07284>
4. A review of polylactic acid as a replacement material for single-use laboratory components. (n.d.). *Materials*, 15(9), 2989. Retrieved May 15, 2025, from <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/9/2989>
5. Saiswani, K., Narvekar, A., Jahagirdar, D., Jain, R., & Dandekar, P. (2023). Choline chloride:glycerol deep eutectic solvents assist in the permeation of daptomycin across Caco-2 cells mimicking intestinal bilayer. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122051. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122051>

6. Satriyatama, A., Rochman, V. A. A., & Adhi, R. E. (2021). Study of the effect of glycerol plasticizer on the properties of PLA/wheat bran polymer blends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1143(1), 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1143/1/012020>
7. Esmaili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2019). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymer Advanced Technologies*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>
8. Alqarni, M. H., Haq, N., Alam, P., Abdel-Kader, M. S., Foudah, A. I., & Shakeel, F. (2021). Solubility data, Hansen solubility parameters and thermodynamic behavior of pterostilbene in some pure solvents and different (PEG-400 + water) cosolvent compositions. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115700. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115700>
9. Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: A user's handbook* (2nd ed.). CRC Press.
10. Mokhtarpour, M., Shekaari, H., Zafarani-Moattar, M. T., & Golgoun, S. (2020). Solubility and solvation behavior of some drugs in choline based deep eutectic solvents at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111799. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111799>
11. Müller, P., Niedermeier, M. A., Kulozik, U., Wilhelm, M., & Carle, R. (2016). Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. *Polymer*, 103, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.031>
12. Application of Hansen solubility parameters in the eutectic mixtures: Difference between empirical and semi-empirical models. (2025, April). *ResearchGate*. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-87050-3>

References

1. Mastalygina, E. E., & Aleksanyan, K. V. (2024). Recent approaches to the plasticization of poly(lactic acid) (PLA) (A review). *Polymers*, 16(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/polym16010087>
2. Septevari, A. A., & Bhakri, S. (2017). Plasticization of poly(lactic acid) using different molecular weight of poly(ethylene glycol). *AIP Conference Proceedings*, 1904(1). <https://doi.org/10.1063/1.5011895>
3. Experimentally determined Hansen solubility parameters of biobased and biodegradable polyesters. (n.d.). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Retrieved from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.3c07284>
4. A review of polylactic acid as a replacement material for single-use laboratory components. (n.d.). *Materials*, 15(9), 2989. Retrieved May 15, 2025, from <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/9/2989>
5. Saiswani, K., Narvekar, A., Jahagirdar, D., Jain, R., & Dandekar, P. (2023). Choline chloride:glycerol deep eutectic solvents assist in the permeation of daptomycin across Caco-2 cells mimicking intestinal bilayer. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122051. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122051>
6. Satriyatama, A., Rochman, V. A. A., & Adhi, R. E. (2021). Study of the effect of glycerol plasticizer on the properties of PLA/wheat bran polymer blends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1143(1), 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1143/1/012020>
7. Esmaili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2019). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymer Advanced Technologies*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>
8. Alqarni, M. H., Haq, N., Alam, P., Abdel-Kader, M. S., Foudah, A. I., & Shakeel, F. (2021). Solubility data, Hansen solubility parameters and thermodynamic behavior of pterostilbene in some pur
1. Mastalygina, E. E., & Aleksanyan, K. V. (2024). Recent approaches to the plasticization of poly(lactic acid) (PLA) (A review). *Polymers*, 16(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/polym16010087>
2. Septevari, A. A., & Bhakri, S. (2017). Plasticization of poly(lactic acid) using different molecular weight of poly(ethylene glycol). *AIP Conference Proceedings*, 1904(1). <https://doi.org/10.1063/1.5011895>
3. Experimentally determined Hansen solubility parameters of biobased and biodegradable polyesters. (n.d.). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Retrieved from <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.3c07284>
4. A review of polylactic acid as a replacement material for single-use laboratory components. (n.d.). *Materials*, 15(9), 2989. Retrieved May 15, 2025, from <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/9/2989>
5. Saiswani, K., Narvekar, A., Jahagirdar, D., Jain, R., & Dandekar, P. (2023). Choline chloride:glycerol deep eutectic solvents assist in the permeation of daptomycin across Caco-2 cells mimicking intestinal bilayer. *Journal of Molecular Liquids*, 383, 122051. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122051>
6. Satriyatama, A., Rochman, V. A. A., & Adhi, R. E. (2021). Study of the effect of glycerol plasticizer on the properties of PLA/wheat bran polymer blends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1143(1), 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1143/1/012020>
7. Esmaili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2019). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymer Advanced Technologies*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>
8. Alqarni, M. H., Haq, N., Alam, P., Abdel-Kader, M. S., Foudah, A. I., & Shakeel, F. (2021). Solubility data, Hansen solubility parameters and thermodynamic behavior of pterostilbene in some pure solvents and different (PEG-400 + water) cosolvent compositions. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115700. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115700>
9. Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: A user's handbook* (2nd ed.). CRC Press.
10. Mokhtarpour, e solvents and different (PEG-400 + water) cosolvent compositions. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115700. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115700>
9. Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: A user's handbook* (2nd ed.). CRC Press.
10. Mokhtarpour, M., Shekaari, H., Zafarani-Moattar, M. T., & Golgoun, S. (2020). Solubility and solvation behavior of some drugs in choline based deep eutectic solvents at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111799. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111799>
11. Müller, P., Niedermeier, M. A., Kulozik, U., Wilhelm, M., & Carle, R. (2016). Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. *Polymer*, 103, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.031>
12. Application of Hansen solubility parameters in the eutectic mixtures: Difference between empirical and semi-empirical models. (2025, April). *ResearchGate*. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-87050-3>