

Crystallization Behavior of Poly(l-lactide) Films in Presence of Mg(OH)₂ and l-Lactide

A. Mashak¹, H. Mobedi^{*1}, M. Nekoomanesh¹, and F. Ravari²

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

2. Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, P.O. Box: 453, Babolsar, Iran

Received 19 July 2010, accepted 8 December 2010

ABSTRACT

The effects of magnesium hydroxide and l-lactide dimer as additives on thermal properties and morphology of poly(l-lactide) (PLLA) films were studied. Hence, neat PLLA films and films containing additives (10% w/w) were prepared in dichloromethane at room temperature via solution casting. To evaluate thermal history on polymer properties, PLLA films were annealed by different processes. In one process, designated as A, PLLA films were heated from 20 up to 140°C, then held for 1 h and cooled to room temperature. In another process, designated as B, melted PLLA samples which had been maintained at 200°C for 5 min were cooled with a rate of -20°C/min to 140°C and annealed for 1 h before being cooled to room temperature. In the next process designated as C, the melted PLLA samples after 5 min of staying at 200°C were being quenched to 0°C. Then the samples were heated to 140°C followed by annealing for 1 h before being cooled to room temperature. The crystallization and morphology properties of PLLA films were studied using polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry. It is found that the percentage of crystal and spherulitic formation inside PLLA films were influenced by thermal history and presence of the additives. The type of additives did not affect melting point (T_m) of the films annealed through different processes of A to C, while they had influence on T_m of the films, significantly. It is to be noted that some spherulites were formed in films during B process. During C process, however, the nucleation rate increased due to quenching which enhanced the spherulites formation.

Key Words:

poly(L-lactide), crystallinity,
magnesium hydroxide,
L-lactide, morphology

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h.mobedi@ippi.ac.ir

رفتار بلورینگی فیلم های پلی (L-لاکتید) در مجاورت منیزیم هیدروکسید و دimer L-لاکتید

آرزو مشاک^۱، حمید موبدی*^۱، مهدی نکومنش^۱، فاطمه راوری^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۴۵۳

دریافت: ۸۹/۴/۲۸، پذیرش: ۸۹/۹/۱۷

چکیده

در این مقاله، اثر منیزیم هیدروکسید و دimer L-لاکتید به عنوان افزودنی بر خواص گرمایی و شکل شناسی فیلم های پلی (L-لاکتید)، PLLA، بررسی شده است. از این رو، فیلم های PLLA خالص و حاوی ۱۰ درصد وزنی- وزنی افزودنی به روش قالب گیری با تبخیر حلال در حلال دی کلرومتان و دمای محیط تهیه شدند. هم چنین، به منظور مطالعه اثر تاریخچه گرمایی پلیمر بر خواص آن، فیلم های تهیه شده در سه فرایند مختلف گرمایی قرار گرفتند. در فرایند الف، فیلم ها به مدت ۱ h در دمای ۱۴۰°C نگه داری و سپس تا دمای محیط سرد شدند. در فرایند ب، فیلم ها ابتدا ذوب و سپس فرایند الف تکرار شد. در فرایند ج، فیلم ها ابتدا ذوب و سپس تا دمای صفر درجه سرد شدند. پس از آن، فرایند الف تکرار شد. خواص بلورینگی و شکل شناسی فیلم ها به کمک گرماسنج پویایی تفاضلی و میکروسکوپ نوری قطبیده مطالعه شد. نتایج نشان می دهد، درصد بلورینگی و تشکیل گویچه در فیلم های PLLA تحت تأثیر تاریخچه گرمایی و وجود افزودنی قرار می گیرد. دمای ذوب (T_m) فیلم های PLLA با انجام فرایند تنش زدایی گرمایی تغییر نمی کند. در حالی که تغییرات مشاهده شده در فیلم های PLLA پیش از تنش زدایی قابل ملاحظه است. هم چنین، در فرایند ب گویچه های درشت تر در نمونه ها ایجاد می شود و در فرایند ج به دلیل سرد کردن ناگهانی سرعت هسته زایی افزایش می یابد و تعداد گویچه ها بیشتر می شود.

واژه های کلیدی

پلی (L-لاکتید)، بلورینگی، منیزیم هیدروکسید، L-لاکتید، شکل شناسی.

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

مقدمه

اسیدی در محیط آبی باعث کاهش سرعت تخریب پلیمر می شود. این امر به دلیل کاهش گرادیان غلظت H^+ در محیط داخلی و خارجی توده پلیمر رخ می دهد و باعث کاهش نفوذ آب به درون ماتریس و کاهش سرعت واکنش آب کافت پیوند استری می شود [۲۱]. با وجود مطالعات انجام شده پیرامون کنترل فرایند تخریب PLLA با استفاده از منیزیم هیدروکسید و دیمر L- لاکتید، گزارشی از اثر آنها بر رفتار بلورینگی این پلیمر منتشر نشده است.

از سوی دیگر، طی مراحل ساخت یک فراورده از PLLA ناچار مراحل گرمایی و شکل دهی را می گذرانند. از این رو، بررسی تاریخچه گرمایی برای شناخت و بهینه سازی فرایند تخریب ضروری است. در این پژوهش، اثر افزودنی و تاریخچه گرمایی بر خواص بلورینگی فیلم های تهیه شده از PLLA بررسی و مشاهده شده است که بلورینگی فیلم های PLLA در مجاورت افزودنی منیزیم هیدروکسید و دیمر L- لاکتید افزایش می یابد. هم چنین، شرایط عملیات گرمایی نیز خواص بلورینگی را تحت تاثیر قرار می دهد.

تجربی

مواد

پلی (L- لاکتید) Resomer 210 با گرانروی ذاتی ۳/۳-۴/۳ dL/g در کلروفورم و $25^{\circ}C$ و دیمر L- لاکتید از شرکت آلمانی Boehringer خریداری شد. منیزیم هیدروکسید و سایر مواد مصرفی از شرکت آلمانی Merck تهیه شدند.

دستگاه ها

خواص گرمایی فیلم های PLLA به کمک گرماسنج پوشی تفاضلی (DSC) مدل DSC-PL ساخت شرکت Polymer Laboratory در محدوده دمایی ۲۰ تا $250^{\circ}C$ با سرعت گرمادهی $20^{\circ}C/min$ در جو نیتروژن بررسی شد. دستگاه میکروسکوپ نوری مدل Jenapol ساخت شرکت Carl Zeiss Jena ساخت کشور آلمان برای بررسی شکل شناسی فیلم ها به کار گرفته شد.

روش ها

تهیه فیلم PLLA

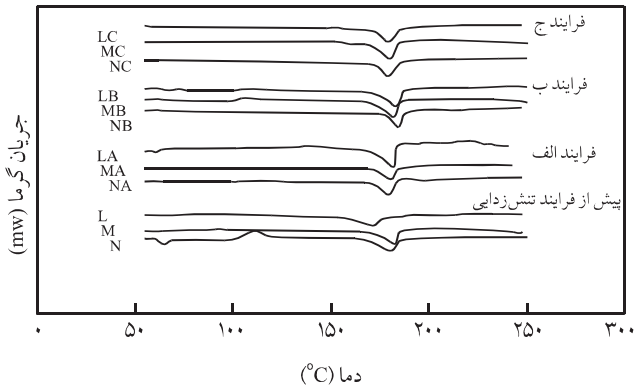
به منظور تهیه فیلم های PLLA خالص و حاوی افزودنی از روش قالب گیری تبخیر حلال استفاده شد. بدین ترتیب که پودر پلیمر در حلال دی کلرومتان در دمای محیط حل شد. پس از آن برای تهیه

پلی (اسید L- لاکتیک) یا پلی (L- لاکتید)، PLLA، به عنوان پلی استر گرمانرم آلیفاتیک زیست تخریب پذیر شناخته شده است. این پلیمر به دلیل داشتن خواص ویژه ای هم چون خواص مکانیکی مناسب، غیر سمی بودن محصولات ناشی از تخریب و زیست سازگاری در بدن، در صنایع بسته بندی، دارورسانی و ساخت ابزارهای کاشتنی ارتوپدی مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۵-۱]. پلی (اسید لاکتیک) به دو شکل ایزومر نوری D و L موجود است. پلی (اسید L- لاکتیک) دارای مقادیر زیادی از ایزومر شکل L است که خواص نیمه بلوری به آن می دهد [۶]. فرایند تخریب آب کافتی این پلیمر در اثر واکنش آب کافت پیوند استری اتفاق می افتد. محصول نهایی تخریب نیز آب و دیوکسید کربن است که حاصل تخریب سطحی یا توده فراورده پلیمری است [۷].

بلورینگی پلی استر نقش مهمی در فرایند تخریب آب کافت آنها ایفا می کند. ساختار جامد پلیمرهای بلوری نیز به تاریخچه گرمایی وابسته است [۸].

تعداد زیادی مقالات مربوط به اثر بلورینگی پلیمر بر خواص مکانیکی و شکل شناسی PLLA به چاپ رسیده است [۹-۱۲]. Ikada و Tsuji نشان داده اند، خواص مکانیکی و گرمایی PLLA تحت تاثیر درصد بلورینگی قرار می گیرد که خود نیز تحت تاثیر عملیات گرمایی است [۱۳]. Baratian و همکاران گزارش کردند، بلورینگی و سرعت رشد گویچه ها با افزایش مقدار D- لاکتید در PLLA کاهش می یابد [۱۴]. Miyata و همکاران نشان دادند، سرعت بلورینگی با کاهش وزن مولکولی PLLA افزایش می یابد [۱۵]. Schmidt و Kolstad در دو پژوهش جداگانه اثر تالک و کمپلکس فضایی PLLA/PDLA را به عنوان عوامل هسته زادر PLLA مطالعه کردند [۱۶، ۱۷]. Zhai و همکاران نشان داده اند، سرعت بلورینگی PLLA در محیط دیوکسید کربن افزایش می یابد [۱۸، ۱۹].

افزون بر این، انواع مختلف افزودنی برای کنترل فرایند تخریب پلی استرها استفاده شده است. افزودنی هایی از نوع آلی و معدنی به کار می روند. این مواد افزون بر دخالت مستقیم در ساز و کار تخریب پیوند استری و کنترل فرایند آب کافت خودکاتالیزوری، می توانند بلورینگی پلیمر را نیز تغییر دهند. Zhang و همکاران نشان دادند، سرعت تخریب پلی (لاکتید گلیکولید) در مجاورت افزودنی هایی هم چون $Mg(OH)_2$ ، $Mg(CO_3)$ ، $CaCO_3$ و $ZnCO_3$ بین ۷ تا ۳ برابر کاهش می یابد [۲۰]. در مطالعات پیشین انجام شده توسط موبدی و همکاران نشان داده شد، منیزیم هیدروکسید به دلیل داشتن ماهیت بازی افزون بر کاهش سرعت تخریب PLLA، روند تخریب را از سطح به توده هدایت می کند [۷]. در پژوهشی دیگر، دیمر L- لاکتید به عنوان افزودنی برای کنترل فرایند تخریب PLLA به کار رفت. این افزودنی با وجود داشتن خواص



شکل ۱- دمانگاشت DSC دور اول گرمادهی فیلم های PLLA خالص و حاوی افزودنی.

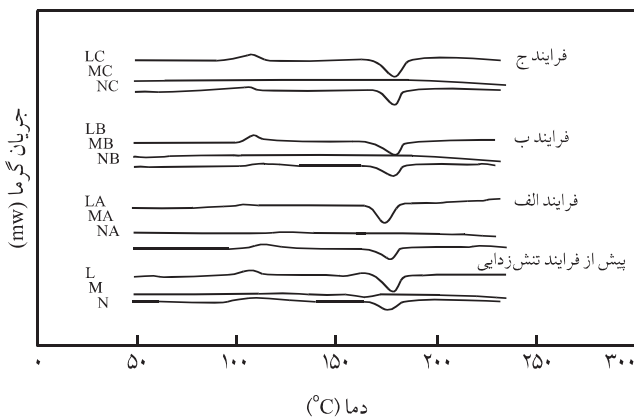
نواحی بلوری و چگال تر سرعت تخریب به دلیل کاهش نفوذ آب به درون ماتریس پلیمری، کاهش می یابد. تشکیل و گسترش نواحی بلوری به تاریخچه گرمایی آن وابسته است. در این پژوهش، سه روش برای کنترل بلورینگی PLLA استفاده شد. به طوری که فیلم های پلیمری در شرایط مختلف گرمایی در دمای ۱۴۰°C قرار گرفتند.

درصد بلورینگی فیلم های PLLA مطابق معادله (۱) بر اساس اطلاعات به دست آمده از دمانگاشت DSC محاسبه شد:

$$\chi_c(\%) = 100(\Delta H_m)/95 \quad (1)$$

که در آن، ΔH_m آنتالپی ذوب PLLA ۱۰۰٪ بلوری است [۲۳]. مقدار ۹۵ J/g مربوط به آنتالپی ذوب پلیمر PLLA ۱۰۰٪ بلوری است [۲۳].

اثر سه روش فرایند تنش زدایی بر رفتار گرمایی فیلم های PLLA در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده اند. در شکل ۱، دمانگاشت DSC نمونه های



شکل ۲- دمانگاشت DSC، دور دوم گرمادهی فیلم های PLLA خالص و حاوی افزودنی.

نمونه های حاوی افزودنی مقادیر ۱۰ درصد وزنی - وزنی منیزیم هیدروکسید یا L-لاکتید اضافه شد. سپس، محلول پلیمر به ظرف شیشه ای پتری منتقل و اجازه داده شد تا حلال آن تبخیر شود. در نهایت، فیلم ها به مدت ۲۴ h در گرم خانه خلاء و دمای محیط قرار گرفتند. فیلم های به دست آمده دارای ضخامت $10 \pm 1 \mu\text{m}$ بودند. فیلم های پلیمری خالص، حاوی $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و L-لاکتید به ترتیب M، N و L نام گذاری شدند.

فرایند تنش زدایی

فیلم های PLLA تهیه شده، در شرایط مختلف گرمایی قرار گرفتند: فرایند الف: فیلم ها با سرعت $20^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 140°C گرم و سپس، به مدت ۱ h در دمای 140°C نگه داشته شدند. پس از آن تا دمای محیط سرد شدند.

فرایند ب: فیلم ها با سرعت $20^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 200°C گرم و پس از ۵ min نگه داری در این دما، با سرعت $20^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 140°C سرد شدند. سپس، فرایند الف دنبال شد.

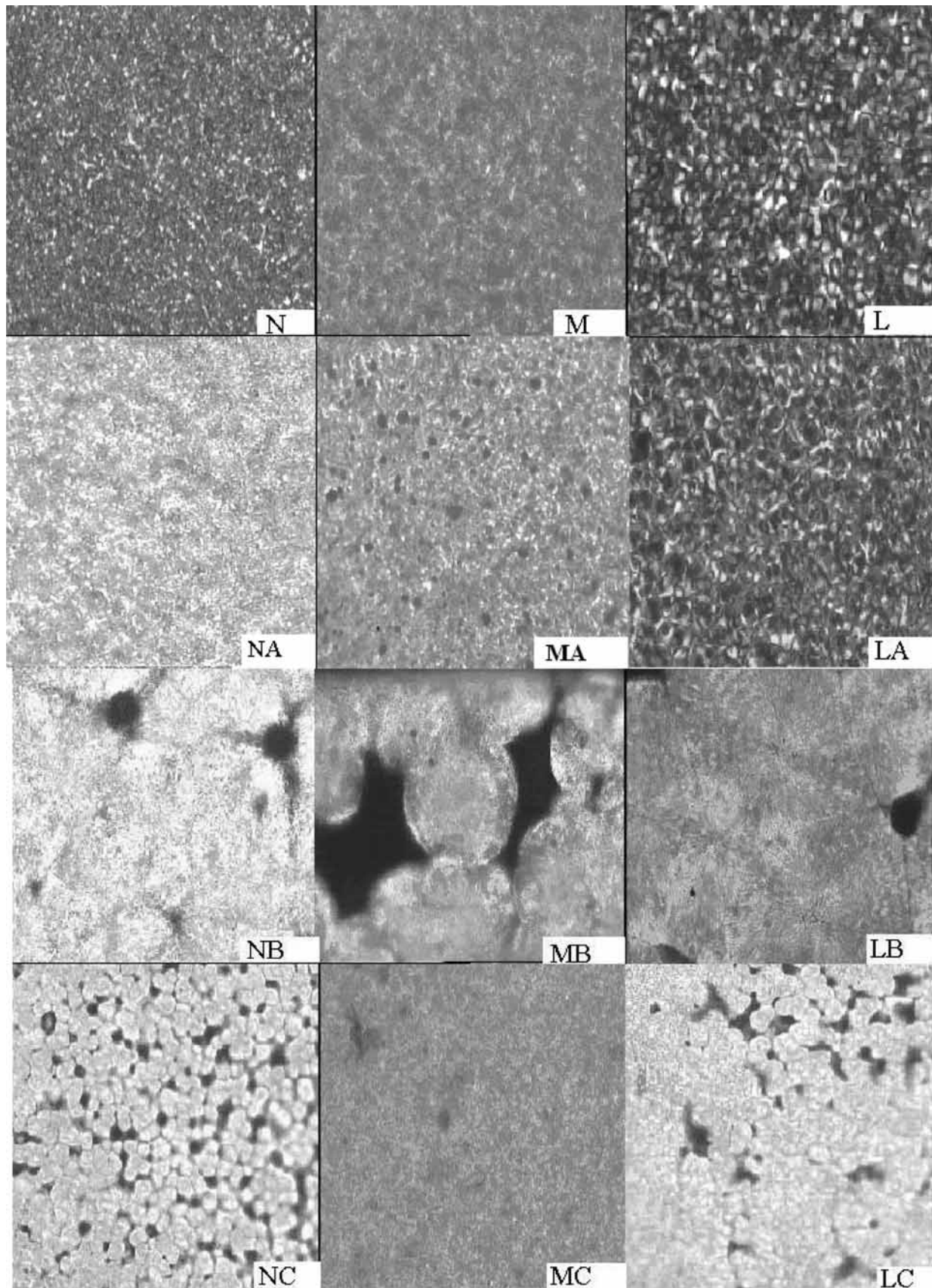
فرایند ج: فیلم ها از دمای محیط تا 200°C با سرعت $20^\circ\text{C}/\text{min}$ گرم و پس از ۵ min نگه داری در این دما، به سرعت تا دمای 0°C سرد شدند. سپس، فرایند الف تکرار شد. جدول ۱ نام گذاری نمونه ها در شرایط مختلف گرمایی را نشان می دهد.

نتایج و بحث

بررسی بلورینگی پلیمرهای زیست تخریب پذیر مثل PLLA به دلیل اثر بر سرعت و روند تخریب آب کافت آن اهمیت ویژه ای دارد. PLLA پلیمری نیمه بلوری است و چگالی فازهای بلوری و بی شکل برای PLLA به ترتیب 1.29 g/cm^3 و 1.248 g/cm^3 گزارش شده است [۲۲]. با افزایش

جدول ۱- نام گذاری فیلم های PLLA.

شرایط آزمون	نمونه خالص	نمونه حاوی ۱۰٪ منیزیم هیدروکسید	نمونه حاوی ۱۰٪ L-لاکتید
پیش از فرایند تنش زدایی	N	M	L
فرایند الف	NA	MA	LA
فرایند ب	NB	MB	LB
فرایند ج	NC	MC	LC



شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپی نوری فیلم های PLLA خالص و حاوی افزودنی (بزرگ نمایی $\times 200$).

انجام فرایند تنش زدایی امکان افزایش درصد بلورینگی وجود دارد. در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپی نوری فیلم های PLLA خالص و حاوی افزودنی نشان داده شده است. گزارش های پیشین و هم چنین تصاویر نشان می دهند، فیلم های PLLA شامل سه ناحیه هستند:

۱- نواحی بلوری در گویچه ها،

۲- نواحی بی شکل بین نواحی بلوری در گویچه ها و

۳- نواحی بی شکل آزاد بیرون از گویچه ها [۲۵].

مقایسه فیلم ها پیش از انجام فرایند تنش زدایی و پس از فرایند الف (در ردیف اول و دوم) نشان می دهد، اختلافی بین شکل شناسی فیلم ها مبنی بر رشد گویچه ها در نمونه های خالص و نیز در نمونه های حاوی افزودنی مشاهده نمی شود. نقاط روشن در تصاویر که مشخص کننده نواحی بلوری هستند، به وسیله نواحی تاریک که مشخص کننده نواحی بی شکل هستند، احاطه شده اند. با توجه به وزن مولکولی زیاد پلیمر مورد استفاده، این امر می تواند مربوط به تشکیل شکل های بلوری طی تبخیر حلال در نمونه ها پیش از فرایند تنش زدایی باشد. در ردیف سوم، تصاویر مربوط به فیلم ها پس از اعمال شرایط ب نشان داده شده است. در این فرایند، فیلم ها ابتدا ذوب شده و سپس در شرایط گرمایی، زمان لازم برای بلوری شدن و رشد گویچه ها را خواهند داشت. نواحی بلوری با رشد گویچه ها سرتاسر فیلم ها را فرا گرفته به طوری که گویچه ها هر چند با تعداد مختلف در نمونه های خالص و حاوی افزودنی در هم تداخل کرده اند. در این شکل، نقش هسته زایی منیزیم هیدروکسید با کاهش شعاع گویچه ها کمتر مشاهده می شود. این امر می تواند به دلیل ماهیت معدنی و اثر اندازه ذرات آن باشد. همان طور که در مراجع آمده است انتظار می رود، این افزودنی نقش هسته زایی داشته باشد [۲۶، ۲۷].

تصاویر (ردیف آخر) نشان می دهند، در فرایند ج به دلیل سرد کردن ناگهانی پیش از فرایند تنش زدایی، افزایش هسته زایی و در نتیجه افزایش چگالی گویچه ها مشاهده شود. در این فیلم ها به دلیل کوتاه بودن زمان لازم برای تکمیل فرایند بلوری شدن، شعاع گویچه ها کاهش می یابد.

سرعت بلورینگی فیلم های PLLA

با وجود این که پلی (L - لاکتید) دارای خواص بلوری است، سرعت بلورینگی آن نسبت به سایر گرمانرم های تجاری آهسته تر است. از این رو، کامپوزیت ها و کویلیم های مختلفی از این پلیمر به منظور افزایش سرعت بلورینگی و کنترل درجه بلورینگی آن بررسی شده اند. در این پژوهش، از دمانگاشت DSC برای تشریح و مقایسه سرعت بلورینگی پلیمر PLLA در شرایط مورد آزمون استفاده شده است. برای این منظور، از اتنگرال عددی پیک واکنش گرمازا در دمای حدود $100-120^{\circ}\text{C}$

خالص و حاوی افزودنی در اولین دور گرمادهی نشان داده شده است. پیک گرماگیر در ناحیه $190^{\circ}\text{C}-170^{\circ}\text{C}$ به ذوب پلیمر PLLA مربوط می شود. گزارش شده است، پیک ذوب در حدود 180°C نشانه بلورینگی این پلیمر در شکل بلوری α است [۲۴]. در این شکل مشاهده می شود، در فرایندهای الف، ب و ج برای هر سه نمونه تغییرات کمی در رفتار ذوب اتفاق افتاده است که حاکی از عدم اثر نوع افزودنی بر دمای ذوب فیلم ها در فرایند تنش زدایی است. اما، برای نمونه های پیش از فرایند تنش زدایی به وضوح دیده می شود که نوع افزودنی بر دمای ذوب اثر گذاشته است.

پیک گرمازا در ناحیه $120^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$ در دومین دور گرمادهی از دمانگاشت DSC (شکل ۲) مربوط به بلورینگی فیلم هاست و نشان می دهد، در دومین دور گرمادهی پدیده بلوری شدن اتفاق افتاده است. رفتار گرمازا در نمونه های حاوی منیزیم هیدروکسید مشاهده نمی شود. به نظر می رسد، این افزودنی در غلظت به کار برده شده کاملاً پدیده بلوری شدن را در نمونه متوقف کرده است یا طی پویا دستیابی دستگاه DSC زمان کافی برای رشد شکل های بلوری را نداشته اند.

نتایج مربوط به محاسبه درصد بلورینگی فیلم ها در جدول ۲ نشان داده شده است. فیلم های حاوی افزودنی پیش از فرایند تنش زدایی، بلورینگی کمتری نسبت به فیلم های خالص دارند. این امر نشان می دهد، زنجیرهای پلیمری در نبود افزودنی حین تشکیل فیلم و تبخیر حلال نواحی بلوری بیشتری تشکیل می دهند.

در فرایند الف، افزایش درصد بلورینگی در نمونه های حاوی افزودنی به ویژه دیمر L-لاکتید قابل توجه است. در فیلم های خالص نسبت به نمونه های حاوی افزودنی افزایش بلورینگی مشاهده نمی شود. به عبارتی، پتانسیل کمی برای بلورینگی اضافی دارد.

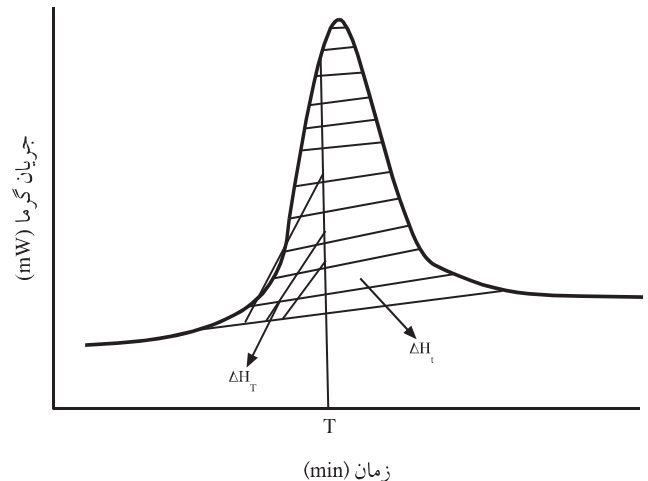
در فرایندهای ب و ج، درصد بلورینگی برای نمونه های حاوی افزودنی بیشتر از نمونه های خالص است. به دلیل این که در فرایند ب، فرایند تنش زدایی از حالت مذاب شکل می گیرد و در حالت مذاب پلیمر PLLA بدون نواحی بلوری هستند. در حالی که فیلم ها در فرایند ج به حالت جامد بی شکل هستند. همه این شواهد مؤید این نکته است که با

جدول ۲ - درصد بلورینگی فیلم های PLLA.

شرایط آزمون	نمونه خالص	نمونه حاوی ۱۰٪ منیزیم هیدروکسید	نمونه حاوی ۱۰٪ L-لاکتید
پیش از فرایند تنش زدایی	۳۹/۸	۳۱/۸	۳۴/۸
فرایند الف	۳۹	۴۷/۲	۵۷/۸
فرایند ب	۵۰/۶	۵۶/۵	۵۴/۷
فرایند ج	۵۲/۳	۵۶/۱	۵۷/۸

ΔH_T مقدار آنتالپی کسر بلورینگی در دما یا زمان مشخص و ΔH_t آنتالپی بلورینگی کامل است [۲۸، ۲۹].

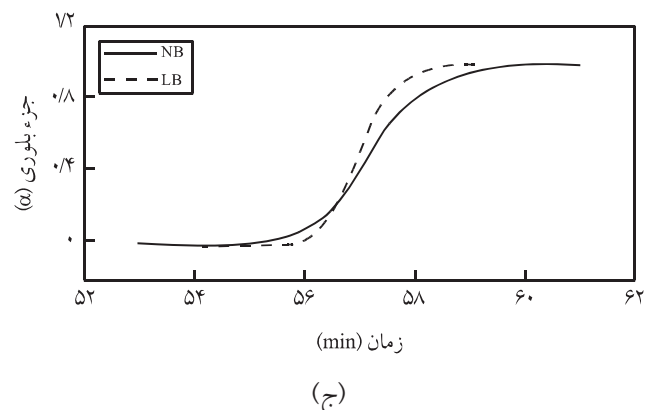
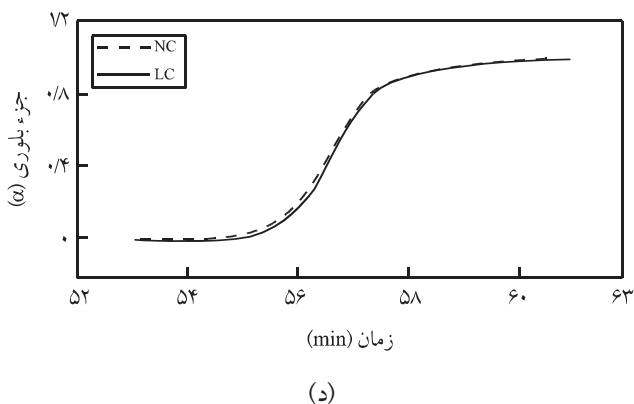
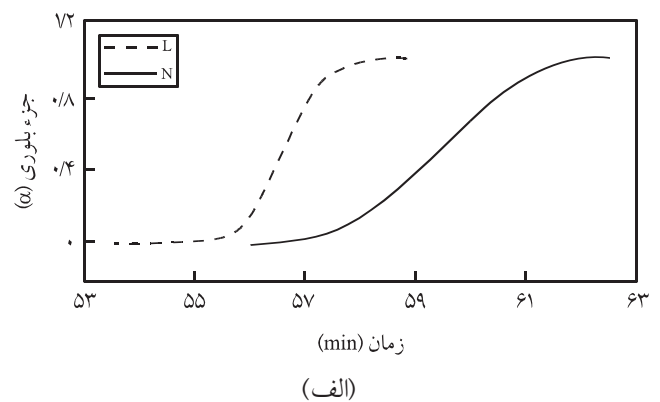
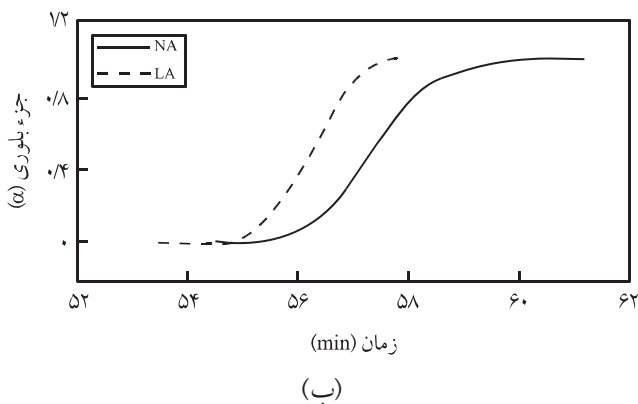
در شکل ۴ نمایی از نحوی محاسبه جزء بلوری نشان داده شده است. شکل ۵ منحنی جزء بلوری (α) نسبت به زمان را برای نمونه های PLLA خالص و حاوی L-لاکتید نشان می دهد. طبق منحنی ها، تشکیل ساختار بلوری در فیلم های خالص طولانی تر است. برای مثال، در شکل ۵-ج سرعت بلورینگی فیلم های PLLA خالص و حاوی L-لاکتید در فرایند ب (نمونه های NB و LB) مقایسه شده اند. مشاهده می شود، برای فیلم های NB تشکیل بلورها از زمان ۵۵/۵ min شروع و تا زمان ۶۰ min خاتمه می یابد. نتیجه این که سرعت بلورینگی برای نمونه های حاوی L-لاکتید در فرایند ب بیشتر از نمونه خالص است. به عبارت دیگر، نمونه LB برای رسیدن به بلورینگی کامل زمان کوتاه تری را نسبت به فیلم های خالص طی می کند. این امر با نتایج مربوط به نقش هسته زایی L-لاکتید مطابقت دارد. چرا که عوامل هسته زا بلورینگی را در مدت کوتاه تری افزایش می دهند. منحنی ها نشان می دهند، برای نمونه ها در فرایند ج (شکل ۵-د) تشکیل بلورها هم زمان اتفاق می افتد. به دلیل فرایند سرد کردن سریع، زمان برای تکمیل



شکل ۴- نمایی از نحوه محاسبه جزء بلوری (α).

در دومین دور گرمادهی برای محاسبه جزء بلوری استفاده می شود. معادله کلی به شکل زیر بیان می شود:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_t} \quad (2)$$



شکل ۵- منحنی جزء بلوری نسبت به زمان فیلم های PLLA خالص و حاوی L-لاکتید.

فیلم های بلوری، در فرایند ب پلیمر مذاب و در فرایند ج پلیمر جامد بی شکل در عملیات گرمایی در دمای 140°C قرار گرفتند. نتایج نشان می دهد، درصد بلورینگی برای نمونه های حاوی L - لاکتید و منیزیم هیدروکسید افزایش یافته است. تشکیل و رشد گویچه ها در فرایند ب بیشتر از سایر شرایط آزمون بوده است. هم چنین، سرعت بلورینگی در فیلم ها حاوی L - لاکتید بیشتر است. نتایج به دست آمده حاکی از این است که دیمر L - لاکتید می تواند به عنوان عامل هسته زا عمل کند، در حالی که منیزیم هیدروکسید به دلیل داشتن ماهیت معدنی نقش هسته زایی کمتری نسبت به دیمر L - لاکتید دارد.

فرایند بلوری شدن فیلم ها کوتاه است. شایان ذکر است، به دلیل عدم مشاهده پیک گرمازا برای فیلم های حاوی منیزیم هیدروکسید منحنی این فیلم ها رسم نشده است.

نتیجه گیری

اثر شرایط گرمایی بر رفتار بلورینگی فیلم های PLLA خالص و حاوی منیزیم هیدروکسید و دیمر L - لاکتید بررسی شد. فیلم های PLLA در سه فرایند مختلف گرمایی قرار گرفتند، به طوری که در فرایند الف

مراجع

- Lunt J., Large-scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic Acid Polymers, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145-152, 1998.
- Gupta B., Revagade N., and Hilborn J., Poly(lactic acid) Fiber: An Overview, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 455-482, 2007.
- Auras R., Harte B., and Selke S., An Overview of Poly lactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835-864, 2004.
- Lim L.T., Auras R., and Rubino M., Processing Technologies for Poly(lactic acid), *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 820-852, 2008.
- Zhai W., Ko Y., Zhu W., Wong A.P., and Ark C.B., A Study of the Crystallization, Melting, and Foaming Behaviors of Polylactic Acid in Compressed CO_2 , *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 5381-5397, 2009.
- Jia Z., Zhang K., Tan J., Han C., Dong L., and Yang Y., Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Crosslinked Plasticized Poly(L-lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1530-1539, 2009.
- Mobedi H., Nekoomanesh M., Orafaei H., and Mivehchi H., Studying the Degradation of Poly(L-lactide) in Presence of Magnesium Hydroxide, *Iran. Polym. J.*, **15**, 31-39, 2006.
- Nielsen L.E., and Landel R.F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, Chap. 5, 1994.
- Mijovic J. and Sy J.W., Molecular Dynamics during Crystallization of Poly(L-lactic acid) as Studied by Broad-band Dielectric Relaxation Spectroscopy, *Macromolecules*, **35**, 6370-6376, 2002.
- Di Lorenzo M.L., Determination of Spherulite Growth Rates of Poly(L-lactic acid) Using Combined Isothermal and Non-isothermal Procedures, *Polymer*, **42**, 9441-9446, 2001.
- Sarasua J.R., Prudhomme R.E., Wisniewski M., Borgne A.L., and Spassky N., Crystallization and Melting Behavior of Poly lactides, *Macromolecules*, **31**, 3895-3905, 1998.
- Urayama H., Kanamori T., Fukushima K., and Kimura Y., Controlled Crystal Nucleation in the Melt-crystallization of Poly(L-lactide) and Poly(L-lactide)/(D-lactide) Stereocomplex, *Polymer*, **44**, 5635-5641, 2003.
- Tsuji H. and Ikada Y., Properties and Morphologies of Poly(L-lactide): 1. Annealing Condition Effects on Properties and Morphologies of Poly(L-lactide), *Polymer*, **14**, 2709-2716, 1995.
- Baratian S., Hall E.S., Lin J.S., Xu R., and Runt J., Crystallization and Solid-state Structure of Random Polylactide Copolymers: Poly(L-lactide-co-D-lactide)s, *Macromolecules*, **34**, 4857-4864, 2001.
- Miyata T. and Masuko T., Morphology of Poly(L-lactide) Solution-grown Crystals, *Polymer*, **38**, 4003-4009, 1997.
- Kolstad J.J., Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide-co-meso-lactide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1079-1091, 1996.
- Schmidt S.C. and Hillmyer M.A., Polylactide Stereocomplex Crystallites as Nucleating Agents for Isotactic Polylactide, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **39**, 300-313, 2001.
- Zhai W.T., Yu J., Ma W.M., and He J.S., Cosolvent Effect of Water in Supercritical Carbon Dioxide Facilitating Induced Crystallization of Polycarbonate, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1338-1343, 2007.
- Zhai W.T., Yu J., Ma W.M., and He J.S., Influence of Long-chain Branching on the Crystallization and Melting of Polycarbonates in Supercritical CO_2 , *Macromolecules*, **40**, 73-80, 2007.
- Zhang Y., Zale S., Sawyer L., and Bernstein H., Effects of Metal Salts on Poly(dl-lactide-co-glycolide) Polymer Hydrolysis, *J.*

- Biomed. Mater. Sci.*, **34**, 531-538, 1997.
21. Mobedi H. and Mashak A., Nekoomanesh M. and Orafaei H., Influence of the L-Lactide on the In Vitro Degradation of Poly(L-Lactide) Films, Submitted , *Iran, Polym. J.*, 2010.
 22. Wise D.L., *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, Part A: Materials*, 2, Marcel Dekker, 1055-1089, 1989.
 23. Loo J.S.C., Ooi C.P., and Boey F.Y.C., Degradation of Poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and Poly(l-lactide) (PLLA) by Electron Beam Radiation, *Biomaterials*, **26**, 1359-1367, 2005.
 24. Lopez-Rodriguez N., Lopez-Arraiza A., Meaurio E., and Sarasua J.R., Crystallization, Morphology, and Mechanical Behavior of Polylactide/Poly(γ -caprolactone) Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1299-1308, 2006.
 25. Tsuji H. and Ikada Y., Properties and Morphology of Poly(L-lactide). II. Hydrolysis in Alkaline Solution, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 59-66, 1998.
 26. Cook M. and Harper J.F., The Influence of Magnesium Hydroxide Morphology on the Crystallinity and Properties of Filled Polypropylene, *Advan. Polym. Tech.*, **17**, 53-62, 1998.
 27. Chen X., Yu J., and Guo S., Structure and Properties of Polypropylene Composites Filled with Magnesium Hydroxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4943-4951, 2006.
 28. Ma'lek J., Kinetic Analysis of Crystallization Processes in Amorphous Materials, *Thermochimica Acta*, **355**, 239-253, 2000.
 29. Miyataa T. and Masuko T., Crystallization Behaviour of Poly(L-lactide), *Polymer*, **39**, 5515-5521, 1998.