

聚乳酸的热降解和稳定性研究*

王 彪*, 万 同, 曾 威

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要:通过凝胶渗透色谱(GPC)和流变学手段研究了光学稳定剂 UV-944、UV-531、UV-9、抗氧剂 7910 以及甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和亚磷酸三苯酯(TPP)六种助剂对聚乳酸(PLA)的热降解和热稳定性的影响。结果表明:PLA 粒料经混炼压片后重均分子量由 13.6 万下降至 10.1 万;经过 180℃下热处理 5h,纯 PLA 的重均分子量由 10.1 万下降至 3.7 万,而添加 0.25%(wt)的 TPP 可使 PLA 基体的重均分子量由 10.1 万下降至 9.1 万;TPP 含量为 0.25%(wt)样品的储能模量和复数粘度在整个研究时间范围内均保持稳定不变。这些结果表明,TPP 的引入有效地阻止了 PLA 的热降解。UV-944 和抗氧剂 7910 改性 PLA 样品的重均分子量分别保持在 13.3 万和 12.1 万左右,有效地改善了基体的热稳定性。复配助剂 UV-944+7910 对于 PLA 基体热稳定性的提高具有协同作用,其效果优于各单一助剂,其它复配助剂均对 PLA 基体热稳定性的改善效果不佳。

关键词:聚乳酸;热稳定性;助剂;分子量

聚乳酸(PLA)是一种来源于可再生资源,具有良好生物降解性、生物相容性的环境友好的脂肪族聚酯高分子材料^[1~4]。PLA 具有较好的强度、透明性,能用通用的加工方法如挤出、模塑、浇注成型和纺丝等进行加工,但是其耐热性较差,热变形温度仅为 55℃,在加工温度下极易发生降解,从而降低了制品性能。因此,如何改善 PLA 材料的耐热性和其它缺点是 PLA 得以广泛应用的关键。对于结晶性的 PLA,提高结晶度是最有效的提高 PLA 耐热性的方法,其中引入无机填料如二氧化硅、碳酸钙、有机蒙脱土等既能起到成核剂的作用促进结晶,又能固定分子链阻止挥发性分解产物的传递^[5]。此外,将 PLA 与耐热高分子(如 PBT、PA6、PC 等^[6])或高 T_g 的高分子(如 PMMA 等^[7])共混均可提高 PLA 基体的耐热性。

紫外线吸收剂光稳定剂是利用自身分子结构,将光能转换成热能,避免塑料材料发生光氧化反应而起到光稳定作用。受阻酚抗氧剂主要作用是与塑料材料中因氧化产生的氧化自由基 $R\cdot$ 、 $ROO\cdot$ 反应,中断活性链的增长。光稳定剂与抗氧剂中止光氧化过程的机理不完全相同,都能阻止光氧化的进展,其协同效应是非常有效的^[8]。由于甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)分子内既含有碳碳双键,又含有环氧基,具有很高的反应活性,所得的产品有优良的防紫外、耐水和耐热等特点^[9]。亚磷酸三苯酯(TPP)主要用作聚烯烃、聚有机硅氧烷及环氧树脂的二级热稳定剂,是纤维素酯的热稳定剂和光稳定剂。

本文通过 GPC 和流变学手段研究了受阻胺光稳定剂 UV-944、二苯甲酮类紫外线吸收剂 UV-531 和 UV-9、受阻酚抗氧剂 7910、TPP 和 GMA 六种助剂以及它们的复配助剂对聚乳酸热稳定性的影响,并对各助剂的作用机理进行了探讨,以期对 PLA 的生产加工起一定指导作用。

1 实验方法

1.1 主要原料

聚乳酸(PLA, NatureWorks® 4060D, 消旋聚乳酸)购于美国 Cargill Dow 公司,GPC 测得其重均分子量为 1.4×10^5 ,分子量分布指数为 1.5。GMA 购于阿拉丁试剂公司,TPP 购于天津博迪化工有限公司。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.07.008

收稿:2014-10-10;修回:2015-02-05;

基金项目:天津市高校第一批“优秀青年教师资助计划”资助;

作者简介:王彪(1981—),男,博士,副教授,主要从事高分子复合材料、高分子改性加工研究;

* 通讯联系人, E-mail: wb22@tust.edu.cn.

司,光学稳定剂 UV-944、UV-531、UV-9 和抗氧剂 7910 购于北京加成助剂研究所。

1.2 样品制备及处理

通过熔融共混的方法在 Haake Polylab Rheomix 型双螺杆密炼机中制备 PLA 及 PLA/additives 改性材料。具体条件:温度 180℃,转速 50r/min,时间 5min。共混样品以及纯 PLA 样品在 180℃下经平板硫化机模压成片。GMA 用量为 2.5mL/50g,TPP 用量为 0.25%(wt)、0.5%(wt)和 1.0%(wt),光学稳定剂 UV-944、UV-531、UV-9 和抗氧剂 7910 用量均为 0.5%(wt)。采用恒温烘箱在 180℃条件下对各改性样品进行 5h 热处理。

1.3 测试与表征

分子量与分子量分布采用美国 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪(GPC),以 PS 为标准,流速为 1.00mL/min,实验温度为 25℃,溶剂为氯仿。

流变性能 采用德国 Physica MCR 300 型旋转流变仪来进行粘弹性的测试。将样品制成直径 25mm、厚度 1mm 的圆形薄片,然后置于 50℃下干燥 24h,采用 25mm 平行板进行动态时间扫描测试,温度 180℃,气氛为氮气。为了保证动态模式在线性粘弹区,首先进行应变扫描测试,然后选定 1%的应变,10rad/s 的角频率。

2 结果与讨论

2.1 TPP 对 PLA 热稳定性的影响

TPP 早就被报道在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)加工过程中起到扩链作用,可以在短时间内使 PET 的相对分子质量增加^[10]。随后 TPP 作为辅助热稳定剂和抗氧剂在聚酯、聚烯烃等高分子材料的加工过程中被应用广泛。最近,杨荣杰^[11]等人研究了 TPP 作为扩链剂对 PLA 分子量的影响,结果表明 5%(wt)的 TPP 可以使 PLA 分子量增加 12 万左右, T_g 提高约 8℃,热分解温度提高约 38℃。

由 GPC 测得不同 TPP 含量 PLA 样品在 180℃下处理 5h 的分子量及分子量分布指数如表 1 所示。

表 1 亚磷酸三苯酯改性聚乳酸样品的分子量与分子量分布
Table 1 Molecular weight and polydispersity index of PLA modified with TPP

样品	$M_w(\times 10^4)$	PDI	处理条件
PLA original pellet	13.6	1.53	无
Neat PLA-1	10.1	1.76	熔融混合后压片
Neat PLA-2	3.71	1.69	熔融混合后压片,然后在
PLA-0.25%(wt)TPP-2	9.12	1.41	180℃下处理 5h
PLA-0.5%(wt)TPP-2	8.66	1.58	
PLA-1%(wt)TPP-2	5.36	1.67	

可见,原始 PLA 粒料混炼压片后(180℃,10min)重均分子量由 13.6 万下降至 10.1 万,同时分子量分布也变宽;压片样品经过 180℃,5h 处理后重均分子量从 10.1 万迅速下降至 3.71 万。可见,PLA 对温度比较敏感,热稳定性差。

PLA 的热氧降解是一个非常复杂的过程,包括几种机制,如分子内与分子外酯交换机制、消旋化机制及分子链的自由断裂而产生的自由基间和非自由基间的反应机制^[12,13]。一般认为降解机制是由残留的金属氧化物、聚合物的相对分子质量、聚合物的链尾结构和热降解的条件所决定的。

TPP 的引入使得分子量下降趋势减缓,特别是填加 0.25%(wt)TPP 的 PLA 基体,经过 5h 热处理后重均分子量从 10.1 万下降至 9.1 万,而未填加 TPP 的样品的重均分子量由 10.1 万下降至 3.7 万。

此外,与 Neat PLA-1 相比,添加 0.5%(wt)和 1%(wt)的 TPP 仅使 PLA 基体的重均分子量分别下降 1.4 万和 4.7 万左右。这说明 TPP 对 PLA 的分子量有较好的稳定作用。Cicero 等在研究 PLA 熔融纺丝过程中也发现亚磷酸三壬苯酯(TNPP)对 PLA 的相对分子质量有稳定作用^[14]。在该研究中,对于未添加稳定剂的 PLA,可以观察到纺丝前后约 30%的重均分子量损失,而这种损失可以通过加工前添加少量(0.1%(wt)以上)的 TNPP 来消除,从核磁数据推断,TNPP 对 PLA 分子量的稳定机理很可能是扩链作用。然而,本文中随着 TPP 含量的增加,样品的重均分子量下降,同时分子量分布也变宽,说明过量的 TPP 或不均匀的混合可能会抑制扩链反应,从而改善 PLA 基体热稳定性的效果逐步降低。

TPP 对 PLA 热稳定的影响也可以从流变学反映出来。动态时间扫描可以用来监控网络结构的破坏和重建,即研究测量的化学、热以及力学稳定性。稳定性好的样品可以在很长时间内保持性质的稳定,而稳定性差的样品的性质就有可能随着时间发生变化。Dorgan 等在研究 PLA 流变性能时报道,在 PLA 基体中引入 TNPP 后,PLA 的储能模量随着时间的延长而逐渐增大,表明可能存在链增长反应^[15, 16]。图 1 为 Neat PLA 及不同 TPP 含量样品的储能模量随时间变化的曲线($G'-t$)。在整个测试时间内,Neat PLA 的储能模量从 3460Pa 下降至 2840Pa,共降低了 620Pa;显然,添加 0.25%(wt)的 TPP 可以使样品储能模量在研究范围内基本保持不变(大约 5410Pa);而 TPP 含量为 0.5%(wt)样品的储能模量随时间增加从 5430Pa 增加至 7110Pa,共增加 1680Pa;1.0%(wt)TPP 含量的样品的储能模量随时间变化的趋势与纯 PLA 相似,不同的是由于过量 TPP 的引入使得样品储能模量整体下降而且低于纯 PLA(其 G' 在 2220-1950Pa 之间)。因此,引入少量的 TPP(0.25%(wt))可以显著提高并稳定 PLA 基体的储能模量。

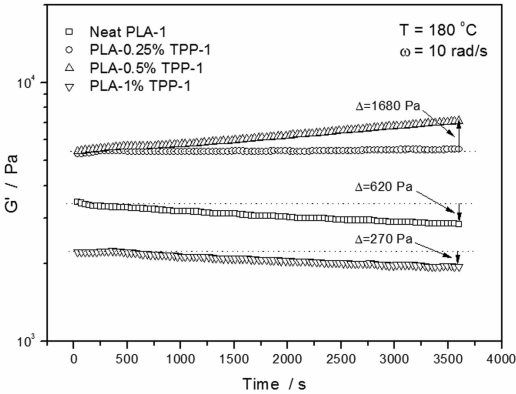


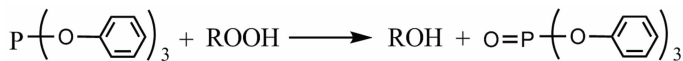
图 1 未经 180℃处理的不同含量 TPP 改性 PLA 样品的 $G'-t$ 曲线
Figure 1 $G'-t$ curves of PLA modified with different content of TPP untreated at 180℃

以上 GPC 和流变学结果表明,在三种不同含量 TPP 的 PLA 样品中,质量分数为 0.25%(wt)的 TPP 对 PLA 基体的热稳定性改善效果最好,其次为 0.5%(wt)的 TPP,更高的 TPP 含量(1.0%(wt))反而不利于 PLA 基体热稳定性的改善。根据之前报道的 TPP 在 PET、PBT 加工过程中的扩链机理、TPP 在聚烯烃等聚合物中的辅助热稳定剂作用以及 TNPP 对 PLA 分子量的稳定作用,可以推断存在以下两个可能的反应机理。

2.1.1 氢过氧化物分解剂 聚合物氧化降解结果是大分子链断裂,产生了大分子游离基 $R\cdot$ 、大分子氢过氧化物 $ROOH$ 和过氧化游离基 $ROO\cdot$ 等。抗氧剂的主要功能则应该是:(1)捕获已产生的游离基,不致再引发链式反应;(2)分解已生成的大分子氢过氧化物,使其形成一种稳定的产物;(3)钝化存在的重金属。从抗氧剂分子结构与它所起的抗氧作用,可分为游离基抑制终止剂,氢过氧化物分解剂和重金属离子钝化剂。

聚合物在降解反应中生成的氢过氧化物很不稳定,极易进一步分解引发游离基链式反应,因而氢过氧化物分解剂的作用就是分解大分子氢过氧化物,使它生成稳定的非活性产物,终止链式反应。自动氧

化反应是热氧降解的主要特征,也是热氧降解的核心。作为辅助抗氧化剂,TPP 能够分解在自动氧化过程中产生的氢过氧化物 ROOH,而不生成自由基。其作用机理是将 ROOH 还原成醇,降低了它的活性^[17]。具体反应见下式:



2.1.2 TPP 扩链机理 PLA 的端羟基先和亚磷酸酯反应,使得端羟基迅速消耗掉 [见图 2(a)],这是体系中存在的主要反应;同时,亚磷酸酯也同 PLA 的端羧基发生相对较缓慢的反应,形成苯酯键 [见图 2(b)];在图 2(a)反应后形成的带有磷酯端基的 PLA 能够同分子中存在的羰基发生酯交换反应,从而使得 PLA 的分子链长度增加 [见图 2(c)];此外,图 2(a)反应后形成的带有磷酯端基的 PLA 能够自身反应也可以使得链增长 [见图 2(d)]。在 Cicero 等^[14]的研究中,NMR 的结果证实了加工过程中亚磷酸酯结构 A 的减少,同时磷酸酯和结构 B 的增多,这就进一步证明了上述推论的合理性。但是至今还未能得到一个明确的结论,即 PLA 链增长究竟是按照图 2(c)和图 2(d)哪一种方式进行,或者是两者兼有,如果两者兼有,哪一种方式占据主导地位等,这需要进行进一步的研究证明。

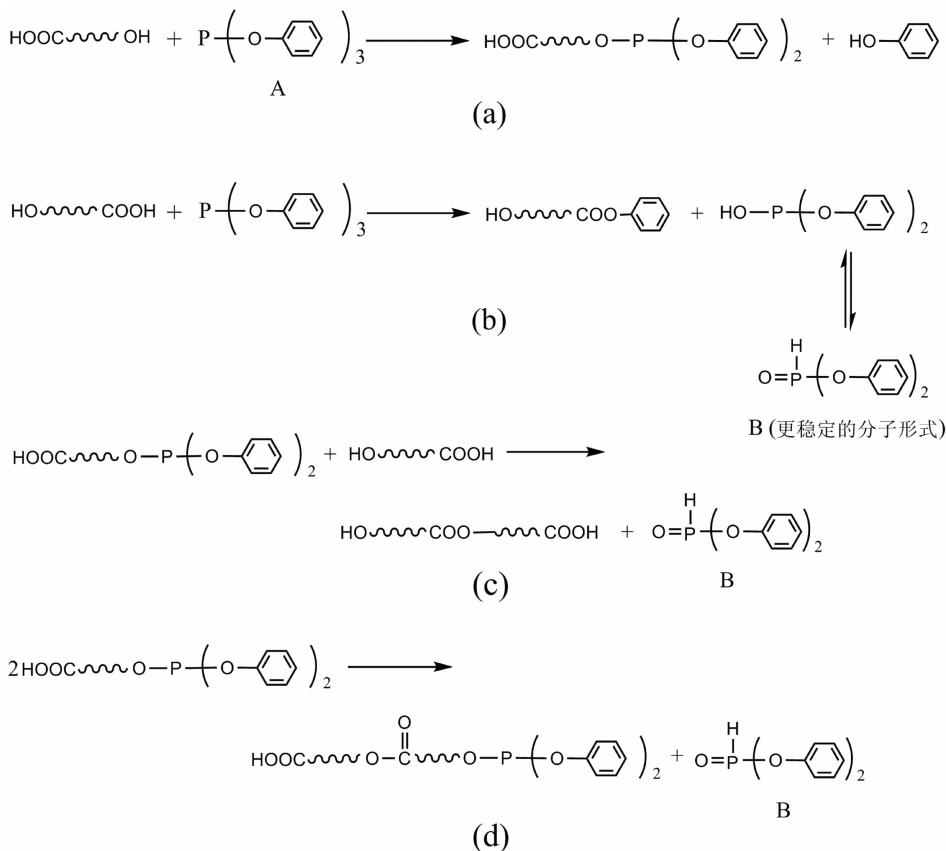


图 2 亚磷酸酯在 PLA 中的扩链机理推断

(a) PLA 端羟基与亚磷酸酯反应;(b) PLA 端羧基与亚磷酸酯反应;(c) PLA 的链增长反应I;(d) PLA 的链增长反应II.

Figure 2 Reasoning of the mechanism of phosphite on chain extending of PLA

(a) reaction of end-hydroxy group in PLA with phosphate; (b) reaction of end-carboxyl group in PLA with phosphate;
(c) reaction pathway I of chain extending of PLA; (d) reaction pathway II of chain extending of PLA.

2.2 光学稳定剂对 PLA 热稳定性的影响

表 2 显示了各光学稳定剂和 GMA 改性的 PLA 样品以及经热处理后各样品的分子量和分子量分布指数。由此可见,热处理之前,各改性样品的重均分子量均比 Neat PLA-1 要高,其中 UV-944-1 样品的

重均分子量最高达到 13.3 万,仅比原始粒料的重均分子量下降 3000 左右,其次为抗氧剂 7910-1 改性的样品其重均分子量保持在 12.1 万左右,然后依次为 UV-531-1、UV-9-1 和 GMA-1 改性的样品。这说明 UV-944-1 和抗氧剂 7910-1 两种助剂对 PLA 热稳定性改性效果较好。

表 2 光学稳定剂和甲基丙烯酸缩水甘油酯改性聚乳酸样品的分子量与分子量分布
Table 2 Molecular weight and polydispersity index of PLA modified with light stabilizers and GMA

样品	$M_w(\times 10^4)$	PDI	处理条件
Neat PLA-1	10.1	1.76	熔融混合后压片
UV-944-1	13.3	1.81	
UV-531-1	11.8	1.55	
UV-9-1	11.3	1.54	
7910-1	12.1	1.60	
GMA-1	11.2	1.52	
Neat PLA-2	3.71	1.69	熔融混合后压片,然后在 180℃下处理 5h
UV-944-2	9.46	1.61	
UV-531-2	8.65	1.74	
UV-9-2	3.13	1.72	
7910-2	4.66	2.00	
GMA-2	5.85	1.84	

受阻胺类光稳定剂 UV-944 系空间阻碍胺类哌啶系衍生物,分子结构中含有特征官能团哌啶基(>NH)。研究发现,这类哌啶化合物在光氧化反应中,易生成氮氧游离基(>NO•),而这个氮氧基可通过氧化还原机制不断的捕获大分子活性游离基起稳定化作用,而自身又在不断的交变再生^[8]。因而,它的光稳定效率超过了目前最有效的紫外吸收剂和猝灭剂,有的甚至超出几倍。

受阻酚类抗氧剂 7910 分子结构中含有酚羟基反应基团(Ar-OH, Ar 为芳基),因其氢原子具有相当的活性,能够转移与活性游离基反应,生成大分子氢过氧化物(ROOH),而自身生成了较为稳定的游离基(ArO•),从而终止了游离基链的传递和增长,起到稳定化作用^[17]。

UV-531 和 UV-9 均属于 2-羟基二苯甲酮衍生物,这类分子吸收紫外线受激发后会发生酸-碱平衡反应,这种质子转移的结果使酚酸性和羰基碱性增加,再通过氢转移松弛能量形成低能醌式结构,然后又以互变异构形式放热重新恢复原来结构,从而避免了大分子链受激发,抑制了游离基的产生,起到有效的稳定化作用^[8]。

人们研究发现,在聚丙烯碳酸酯(PPC)的降解过程中,端羟基起着很重要的作用,如果对 PPC 进行封端处理,PPC 的热稳定性就会大大提高^[18]。类似的作用,GMA 中的环氧基团可以与 PLA 中的端羧基或端羟基发生化学反应(见图 3),在一定程度上起到封端作用,从而提高 PLA 的热稳定性。此外,本体侵蚀机理^[19, 20]认为聚乳酸降解的主要方式为本体侵蚀,根本原因是聚乳酸分子链上酯键的水解。聚乳酸类聚合物的端羧基(由聚合引入及降解产生)对其水解起催化作用,随着降解的进行,端羧基量增加,降解速率加快,从而产生自催化现象^[21, 22]。因此,GMA 中的环氧基团也可以与 PLA 降解过程中产生的端羧基反应,从而抑制自催化现象,起到稳定化作用。

经过在 180℃下处理 5h 后,各样品分子量迅速下降,分子量分布变宽。未添加稳定剂的 Neat PLA-2 重均分子量下降约 6.4 万,UV-944-2 样品的重均分子量只下降了大约 3.8 万,而 UV-9-2 样品的重均分子量下降了 8.2 万左右,UV-531-2、GMA-2 和抗氧剂 7910-2 改性样品的重均分子量下降幅度居于二者之间。可见,UV-944 的引入使 PLA 分子量下降幅度最小,这再一次表明 UV-944 改善 PLA 热稳定性效

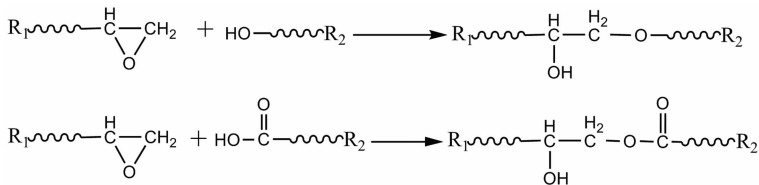


图 3 PLA 和 GMA 高温下发生的化学反应

Figure 3 The chemical reaction between PLA and GMA at high temperature

果最佳。

各光学稳定剂改性的 PLA 样品的储能模量随时间变化曲线如图 4 所示。由图可见,抗氧剂 7910-1 样品的储能模量在整个研究的时间范围内均高于 Neat PLA-1,而且经过 60min 的时间扫描后储能模量下降幅度低于 Neat PLA-1(570Pa<620Pa);而 UV-944-1 样品的储能模量从 1770Pa 降至 1130Pa 且均低于 Neat PLA-1,但下降幅度(640Pa)与 Neat PLA-1(620Pa)相当;UV-9-1 和 UV-531-1 样品的 $G'-t$ 曲线相似,刚开始模量高于 Neat PLA-1,随着时间增加储能模量逐渐低于 Neat PLA-1,具体变化趋势如图 4 中插图所示,在整个研究范围内,UV-9-1 和 UV-531-1 样品的储能模量分别下降 950Pa 和 1180Pa。因此,从流变学的角度分析(主要考虑模量的绝对数值和模量下降幅度两个因素),抗氧剂 7910 改性 PLA 热稳定性的效果最佳,其次为 UV-531 和 UV-9,效果最差的是 UV-944。显然,这与 UV-944 对 PLA 分子量影响的结果并不一致。

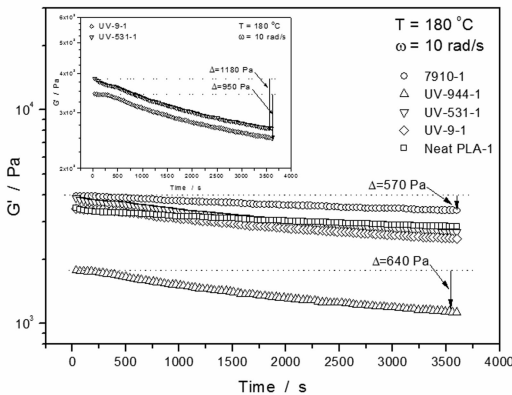


图 4 不同光稳定剂改性 PLA 样品的 $G'-t$ 曲线

Figure 4 $G'-t$ curves of PLA modified with different kinds of light stabilizers

2.3 复配助剂对 PLA 热稳定性的影响

考察了各单一助剂对 PLA 热稳定性的影响后,发现有些助剂对分子量和流变性能的影响规律并不一致,因此进一步研究了复配助剂对 PLA 热稳定性的影响。依据表 2 和图 4 的结果,抗氧剂 7910 和光稳定剂 UV-944 分别最有利于 PLA 的流变性能的改善和分子量的稳定,GMA 分子结构中又含有活性较高的双键和环氧官能团,因此选择这三种助剂进行复配。表 3 列出了受阻酚类抗氧剂 7910,受阻胺类光稳定剂 UV-944 和 GMA 三种复配助剂改性 PLA 样品的分子量和分子量分布指数。

除了 UV-944+7910 样品外(其 M_w 与 Neat PLA-1 相同,但 PDI 数值稍稍下降),其余两个样品(UV-944+7910+GMA 和 UV-944+GMA)的重均分子量均有所下降,说明复配助剂对 PLA 热稳定性的改善效果不是很理想,甚至恶化了 PLA 基体的热稳定性。这也可以从流变学结果得到验证,如图 5 所示,UV-944+7910+GMA 三种复配助剂改性 PLA 样品的复数粘度(43~16Pa·s)远远低于纯 PLA(1650~1470Pa·s)和其它改性样品,而且大约 1500s(25min)后,检测不到明确的粘度数值,这可能是由于复配体系发生化学反应所致。此外,UV-944+GMA 改性 PLA 样品的复数粘度随着时间的增加逐渐降低(降幅

表 3 复配助剂改性聚乳酸样品的分子量与分子量分布

Table 3 Molecular weight and polydispersity index of PLA modified with compound additives

样品	$M_w (\times 10^4)$	PDI	处理条件
Neat PLA-1	10.1	1.76	熔融混合后压片
UV-944+7910+GMA	6.53	2.09	
UV-944+7910	10.1	1.50	
UV-944+GMA	9.88	1.52	

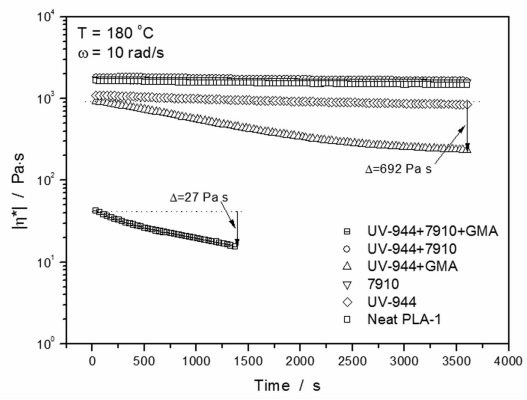


图 5 不同复配助剂改性 PLA 样品的 $|\eta^*| - t$ 曲线

Figure 5 $|\eta^*| - t$ curves of PLA modified with different kinds of compound additives

达 692Pa·s),而且低于 UV-944 改性的 PLA 样品的复数粘度(约 964Pa·s),这说明 GMA 的引入不利于 PLA 热稳定性的改善。

GMA 中的环氧基团可与抗氧化剂 7910 中的酚羟基或 UV-944 中的>NH 在高温下发生化学反应,从而使抗氧化剂或紫外光稳定剂作用失效。因此,含有 GMA 的复配助剂不利于 PLA 热稳定。

UV-944+7910 和 7910 改性的 PLA 样品的复数粘度比纯 PLA 稍稍高一些,而且 UV-944+7910 改性样品的复数粘度稍高于 7910 改性样品的复数粘度,而两者复数粘度随时间变化的趋势与纯 PLA 大致相同。结合 UV-944+7910 对 PLA 分子量的影响(见表 3),说明尽管 UV-944+7910 和 7910 对 PLA 热稳定性的改善效果相差不大,但是复配助剂对提高热稳定性的协同作用仍优于各单一助剂。

3 结论

(1) 原始 PLA 粒料混炼压片后重均分子量由 13.6 万下降至 10.1 万,压片样品经过 180℃,5h 处理后重均分子量由 13.6 万迅速下降至 3.7 万;

(2) 填加 0.25%(wt)TPP 的 PLA 基体,经过 5h 热处理后重均分子量仅比未热处理样品下降 1 万左右,而未填加 TPP 的 Neat PLA-2 样品的重均分子量下降了 7 万左右。0.25%(wt)TPP 样品的储能模量(5410Pa)和复数粘度(2110Pa·s)在整个研究时间范围内均保持稳定不变,这些结果表明低含量 TPP 可以有效地阻止 PLA 基体的热降解;

(3) 光学稳定剂 UV-944 和抗氧化剂 7910 改善 PLA 基体热稳定性的效果优于其它光学稳定剂;复配助剂 UV-944+7910 对于 PLA 基体热稳定性的提高具有协同作用,其效果优于各单一助剂,其它复配助剂均对 PLA 基体热稳定性的改善效果不佳。

参考文献:

- [1] Nam J Y, Ray S S, Okamoto M. *Macromolecules*, 2003, 36: 7126~7131.
- [2] Hu Y, Rogunva M, Topolkaraev V, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 2003, 44(19): 5701~5710.
- [3] Talal A, Waheed N, Al-Masri M, McKay I J, Tanner K E, Hughes F J. *J Dentistry*, 2009, 37(11): 820~826.
- [4] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. *Adv Mater*, 2000, 12(23): 1841~1846.
- [5] Lai M, Kim J K. *Polymer*, 2005, 46: 4722~4734.
- [6] 王玉领, 李海, 代坤, 李忠明 吉旭. *高分子材料科学与工程*. 2010, 26(3): 61~64.
- [7] Takuma Y, et al. 2005, JP 2005171204.
- [8] 胡行俊. *合成材料老化与应用*, 2007, 36(2): 29~34.
- [9] 高晓蕾, 卫冬燕. *精细与专用化学品*, 2004, 12(21): 15~17.
- [10] Aharoni S M, Forbes C E, Hammond W B, Hindenlang D M, Mares F, O'Brien K, Sedgwick R D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1986, 24: 1281~1296.
- [11] 谢吉星, 杨荣杰. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(1): 20~23.
- [12] Hu Y, Rogunova M, Topol Karaev V, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 2003, 44(7): 5701~5710.
- [13] Kopinke F D, Remmler M, Mackenzie K, Moder M, Wachsen O. *Polym Degrad Stab*, 1996, 53: 329~342.
- [14] Cicero J A, Dorgan J R, Dec S F, Knauss D M. *Polym Degrad Stab*, 2002, 78: 95~105.
- [15] Palade L I, Dorgan J R, Lehermeier H J. *Macromolecules*, 2001, 34(5): 1384~1390.
- [16] Lehermeier H J, Dorgan J R. *Polym Eng Sci*, 2001, 41: 2172~2184.
- [17] 胡行俊. *合成材料老化与应用*, 2007, 36(1): 27~31.
- [18] 谢东, 张超灿, 王献红, 赵晓江, 王佛松. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(8): 5~9.
- [19] Vert M, Schwarch G, Coudane J. *J Macromol Sci Part A*, 1995, 32(4): 787~796.
- [20] Zhu K J, Hendren R W, Jensen K, Pitt C G. *Macromolecules*, 1991, 24(8): 1736~1740.
- [21] 吴之中, 张政朴, 鲁格, 何炳林. *高分子通报*, 2000, 1: 73~79.
- [22] Chu C C. *J Biomed Mater Res*, 1982, 16 (2): 117~124.

Thermal Degradability and Stability of Poly(lactic acid)

WANG Biao*, WAN Tong, ZENG Wei

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: The poly(lactic acid) (PLA) was modified with three kinds of light stabilizer, UV-944, UV-531, UV-9 and antioxidant 7910, glycidyl methacrylate (GMA) and Triphenyl phosphate (TPP). The thermal stabilities of all modified specimens were studied by gel permeation chromatography (GPC) and rheological tests. The results showed that weight-average molecular weights of neat PLA pellet declined from 136000 to 101000 by melt-blending and press-molding. After heat treatment at 180°C for 5h, weight-average molecular weight of pure PLA declined from 101000 to 37000, while that of PLA modified with 0.25% (wt) TPP decreased from 101000 to 91000. The storage modulus and complex viscosity of PLA modified with 0.25% (wt) TPP remained constant within the studied range. These results indicate that the introduction of TPP effectively prevent thermal degradation of PLA. Weight-average molecular weights of PLA modified with UV-944 and antioxidant 7910 were maintained at about 133000 and 121000, respectively. UV-944 and antioxidant 7910 effectively improve the thermal stability of the PLA matrix. UV-944 and antioxidant 7910 together have a synergetic effect on the improved thermal stability of PLA, while other compound additives have little improvement on thermal stability of the matrix.

Key words: Poly(lactic acid); Thermal stability; Additive; Molecular weight