

[补充信息]

缩聚法制备热固性聚乳酸及力学性能和热稳定性研究

谢鹏飞, 陈颢, 丁峰, 张乃文, 李建波✉, 任杰

同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804

[Supplementary Information]

Study on Mechanical Properties and Thermal Stability of Thermoset Poly(Lactic Acid) Prepared by Polycondensation Method

XIE Pengfei, CHEN Xie, DING Feng, ZHANG Naiwen, LI Jianbo✉, REN Jie

College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804

实验试剂、设备与表征

本实验中用到的 L-乳酸纯度为 88%, 从安徽丰原格拉特乳酸有限公司购买; 催化剂纯度为 95%, 由实验室自己配制; 过氧化苯甲酸叔丁酯和甲基丙烯酸酐(MAAH)纯度分别为 98%和 94%, 从 Sigma-Aldric 公司购买; 对苯二酚和季戊四醇纯度分别为 90%和 98%, 从国药集团化学试剂有限公司购买。

本实验使用到的三颈聚合反应装置由实验室自行设计; 恒速搅拌反应器和恒温油浴锅从上海申胜生物技术有限公司购买, 型号分别为 Jw5462 和 W201; 电子天平从上海民桥精密科学仪器有限公司购买, 型号为 FA1104; 循环水式多用真空泵从上海豫康科教仪器有限公司购买, 型号为 SHB-III A; 旋片真空泵从上海真空泵厂购买, 型号为 2XZ-4; 数显电热鼓风干燥箱由上海浦东莱丰科学仪器有限公司购买, 型号为 101AS-II。

分子量及其分布用真空紫外 MALDI 质谱仪 (AXIMA performance) (英国 Shimadzu Biotech 公司) 测得。测试配以 337 nm 波长氮分子激光源 (脉冲宽度 3 ns)。测试采用反射正离子模式, 加速电压 20 Kv, 通过混合多肽外标法进行质量校准。

试样组成用红外光谱仪 (EQUINOX) 于 ATR 模式下在 400.0~4000.0 cm⁻¹ 波数范围内扫描; 同时进行核磁共振氢谱测试: 采用德国 Bruker 公司生产的 AVANCE- 400 MHz 型仪器分析。测试样品以氘带氯仿(CDCl₃)为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。试样特性粘度由 NCY-2 型自动乌氏粘度计测得。端羧基含量由端羧基仪器 (702SMTiHiO) (瑞士 Mefrohm 公司) 测得。

本实验采用深圳新三思材料检测有限公司生产的 CMT5105 型电子拉力试验机测定拉伸性能, 拉伸速度 5 mm/min, 测试依据标准为 GB/T 1040-2006; 采用上海登杰机器设备有限公司生产的 DXLL-5000 电子拉力试验机测定弯曲性能, 加载速率 2 mm/min, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm, 测试依据标准 GB/T 9341-2008; 采用河北省承德市材料试验机厂生产的 XCJ-50 型冲击试验机测定抗冲性能, 试

样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm，跨距 62 mm，测试依据标准 GB/T 1043.1-2008；采用吉林泰和试验机有限公司 TQY-96 型塑料球压痕硬度仪测定球压痕硬度，压头直径 5 mm，负载 132 N，加载时间 30 秒，测试依据标准 ISO2039-1。

试样形貌用扫描电镜 (SEM) (S-2360N) (HTTACHI 公司) 观察，测试前样品经镀金处理。试样热稳定性用热失重分析仪 (TGA) (STA449C) (NETZSCH 公司) 测试，进样量为 3~5 mg，测试范围为室温至 600℃，升温速率 10℃/min，全程氮气保护 (流速 30 mL/min)。

详细固化过程

本论文选用过氧化苯甲酸叔丁酯作为 M4sPLA 自由基交联反应的引发剂，其被广泛应用在诸如乙烯、苯乙烯、丙烯、醋酸乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、异丁烯等不饱和单体的聚合过程中，开始分解温度约 60℃，10 小时、1 小时和 1 分钟半衰期温度分别为 105℃、125℃和 166℃。过氧化苯甲酸叔丁酯中 O-O 键的电子云密度大而相互排斥，受热后容易断裂，产生苯甲酰基自由基和叔丁氧基自由基，两者具有中等引发活性，如图 S1 所示。固化过程如下：取适量 M4sPLA 于 100℃下熔融，在磁力搅拌作用下加入 1.0wt%的过氧化苯甲酸叔丁酯，预分散 10 分钟后将树脂浇入已加热至 100℃的样条模具中，随后采用梯度升温法将其在 120℃下放置 1 小时、140℃下 1 小时、160℃下 1 小时、180℃下 10 分钟即可。

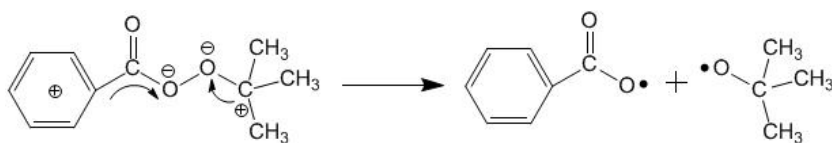


图 S1 过氧化苯甲酸叔丁酯的分解反应

Fig S1 Decomposition of tert-butyl peroxide benzoate