

· 研究论文 ·

双马来酰亚胺交联剂的设计及其在聚己内酯辐照交联中的应用

钱翠珊¹ 徐睿杰^{1*} 雷彩红^{1*} 谢嘉宜^{2*}

(¹广东工业大学 材料与能源学院 广州 510006)

(²韶关学院 化学与土木工程学院 韶关 512005)

摘要 设计合成了1,3-丙烷双马来酰亚胺(PBMI)和4,4'-(二氨基二苯砜)双马来酰亚胺(DBMI) 2种交联剂,系统研究了5~50 kGy辐照剂量范围内两种合成交联剂和传统交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)对聚己内酯(PCL)交联性能的影响.结果表明,合成的双马来酰亚胺型交联剂耐热性优异, DBMI热分解起始温度达到480 °C,远高于TAIC和PBMI.在辐照下3种交联剂都能使PCL有效交联,其中DBMI的每摩尔双键交联效率是TAIC的2.4倍,所形成的交联网络在高强度电子束辐照下不易被破坏.交联后PCL的结晶度略有下降,但屈服强度随凝胶含量增加而增加,其中DBMI形成的交联网络刚性最强,屈服强度高于TAIC和PBMI交联的样品.辐照后,交联的PCL出现形状记忆功能,形状回复率主要受交联点间分子量影响,当凝胶含量超55%时形状回复率达93%以上.

关键词 电子束辐照;聚己内酯;三烯丙基异氰脲酸酯;双马来酰亚胺交联剂

引用: 钱翠珊,徐睿杰,雷彩红,谢嘉宜.双马来酰亚胺交联剂的设计及其在聚己内酯辐照交联中的应用.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25323.

Citation: Qian, C. S.; Xu, R. J.; Lei, C. H.; Xie, J. Y. Design of bismaleimide crosslinking agent and its application in PCL irradiation crosslinking. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25323.

聚己内酯(PCL)是一种可降解的脂肪族聚酯,其分子链由柔性亚甲基序列和极性酯键构成,赋予材料优异的柔韧性和加工性^[1].由于其玻璃化转变温度(T_g)远低于室温,PCL在常温下表现出橡胶态高弹行为,而其约60 °C的熔点则便于热加工成型^[2].这些特性使其在生物医学领域备受关注,并已批准用于人体植入^[3,4].

由于PCL分子链的高柔顺性导致其力学强度低、耐热性不足,极大限制了PCL的应用范围^[5].为克服这些瓶颈,往往通过交联处理的方法提升其综合性能.电子束辐照交联技术因其可在室温下操作、穿透性强等优势,尤其适用于对热敏感的高附加值医疗器械的制备^[6-8].

辐照剂量强度对材料性能影响明显,过高的

辐照剂量易引起PCL分子链断链降解导致力学强度下降,断裂伸长率降低^[9].通过在辐照体系中引入多官能团交联助剂,可以在较低剂量下高效构建交联网络.交联剂需具备高活性官能团,如双键、羰基、巯基等^[10].三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)是其中最具代表性的交联剂之一,其分子中的3个烯丙基能在辐照下高效参与反应^[11].然而,TAIC的低沸点与高热加工挥发性导致其在加工过程容易出现质量损失,带来工艺稳定性和产品一致性难题^[12].

为解决传统交联剂耐热性不足问题,赋予交联剂耐高温性能和交联活性,本研究基于双马来酰亚胺结构设计合成了2种交联剂,分别为1,3-丙烷双马来酰亚胺(PBMI)与4,4'-(二氨基二苯砜)

2025-12-28收稿,2026-03-03录用, 网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号52473031,52503040).

*通信联系人, E-mail: xuruijie@gdut.edu.cn; Lch528@gdut.edu.cn; xiejy710@sgu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25323; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7568

双马来酰亚胺(DBMI). 通过与传统交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)对比, 研究双马来酰亚胺型交联剂在辐照交联PCL中的交联效率、热性能、结晶行为等方面的差异.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

商用聚己内酯(PCL, 6800, 湖南聚仁新材料股份公司, $M_n=43800$ g/mol, $M_w=70600$ g/mol, PDI为1.61, $\rho=1.142$ g/cm³); TAIC、马来酸酐、1,3丙二胺、4,4二甲基亚砷、乙酸酐、无水乙酸钠均购自上海麦克莱恩生化科技有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯和丙酮购自上海阿拉丁公司.

示差量热扫描分析(DSC): 示差量热扫描仪, DSC3, 瑞士梅特勒-托利多公司; 热重分析(TGA): 热量分析仪 TGA2, 瑞士梅特勒-托利多公司; X射线衍射分析(XRD): X射线衍射仪 Ultima-IV型, 日本理学公司; 平板硫化仪: BD-8820-A-30TH, 东莞市宝鼎精密仪器有限公司; 真空干燥箱: DZF-6050AB型, 北京中兴伟业仪器有限公司; 电子天平: PR224ZH/E, 美国奥豪斯仪器有限公司; 万能试验机: UTM-1432, 上

海皆准仪器设备有限公司; 双螺杆挤出机: SHJ-20B型, 南京杰恩特机电公司; 核磁共振(NMR)仪: AVANCEIII400MHZ, 瑞士 Bruker 公司; 电子束辐照机: CEB-500型自屏蔽电子加速器, 四川智研科技有限公司.

1.2 样品制备

1.2.1 交联剂的合成

PBMI交联剂单体合成路线如图1所示. 首先, 在氮气气氛下将马来酸酐 0.08 mol 放入 250 ml 圆底烧瓶中, 倒入 200 mL 干燥的 DMF, 搅拌 3 min 使马来酸酐与 DMF 充分混合. 将温度升至 40 °C, 将 0.04 mol 的 1,3 丙二胺溶于 100 mL 干燥 DMF 中, 用分液漏斗将 1,3 丙二胺溶液缓慢滴加入圆底烧瓶中, 滴加完毕后在 40 °C 下反应 3 h, 再向混合物中加入 1.6 g 乙酸钠和 13.5 mL 乙酸酐, 升温至 60 °C, 回流下环脱水反应 3 h. 反应结束冷却至室温, 过滤收集所得沉淀物. 固体沉淀物用蒸馏水反复洗涤 3 次, 乙醇洗涤 1 次, 在 80 °C 真空烘箱下干燥 48 h 得到干燥的产物 PBMI 单体. 利用 4,4 二氨基二苯砷与马来酸酐作为原料, 溶剂换成丙酮, 利用同样的方法得到 DBMI 单体, 具体结构见图 1.

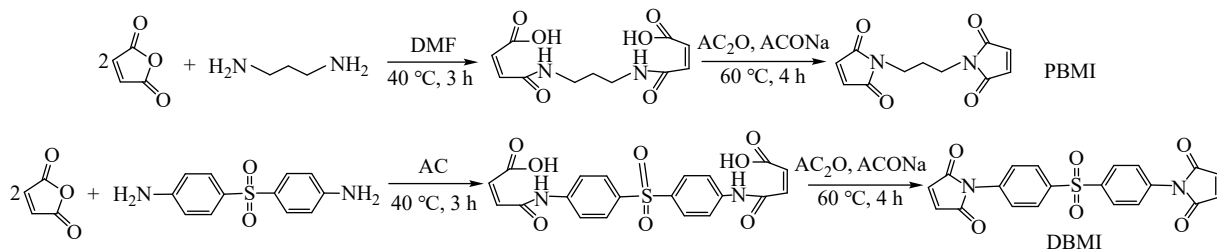


Fig. 1 Synthesis of PBMI and DBMI.

1.2.2 PCL样品的制备

首先将 PCL 粒料在 45 °C 下干燥 24 h, 然后将 PCL 与 1 wt% 交联剂(TAIC、DBMI 和 PBMI) 在双螺杆挤出机(SHJ-20B 型)中混合并造粒, 加热区的加工温度分别是 90、100、110、120、120、120 °C, 模头温度设置为 100 °C, 螺杆转速为 70 r/min. 造粒完成后将粒料置于 5 °C 的鼓风烘箱中干燥 48 h. 将干燥好的 PCL 粒料置于 12 cm × 12 cm × 2 mm 的模具中, 用平板硫化仪在 130 °C 下得到 2 mm 厚的 PCL 板块. 将 PCL 板块真空密封在聚乙烯袋中, 用 CEB-500 型自屏蔽电子加速器在室温下对板块样品进行电子束辐

照, 束流为 20 mA. 辐照的样品采用交联剂和电子束辐照剂量标识为 PCL/X-S, X 代表加入的交联剂, S 代表以 kGy 为单位的辐照剂量. 在本研究中辐照剂量为 5、10、20、30、50 kGy.

1.3 性能测试

1.3.1 核磁氢谱测试

合成单体的 ¹H-NMR 谱采用瑞士 Bruker 公司 AVANCEIII-400MHZ 型核磁共振仪在室温下测定, 四甲基硅烷 TMS 作为内标, 氘代氯仿 CDCl₃ 为溶剂.

1.3.2 热失重测试(TGA)

在氮气氛围下, 将 2~10 mg 的样品以

10 °C/min 的升温速率在 30~800 °C 之间进行测试. 利用 TGA 测试了 3 种交联剂在 100 °C 空气气氛下恒温 1 h 的热失重, 用于描述交联剂的加工挥发性.

1.3.3 凝胶含量测试

采用平衡溶胀法测试了不同交联 PCL 样品的溶胀比. 测试时首先称取 0.2 g 左右的 PCL 样品, 样品初始重量记为 m_1 , 将其包裹在孔径为 12 μm 的滤纸中放置于索氏抽提器中, 采用沸腾的甲苯对样品进行抽提 8 h, 然后在 25 °C 将样品浸泡在甲苯中 48 h, 使溶胀达到平衡. 溶胀后的样品称量质量为 m , 然后在真空干燥箱中将样品干燥至恒重, 质量记为 m_p . 凝胶率 (G) 由下式计算得到:

$$G = m_p/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

样品的溶胀度记为^[13]:

$$Q = \frac{m_p/\rho_p + (m - m_p)/\rho_s}{m_p/\rho_p} \quad (2)$$

式中, ρ_s 为甲苯的密度 0.862 g/cm³, ρ_p 为 PCL 的密度 1.142 g/cm³.

样品中交联点间的分子量由下式计算得到:

$$M_c = \frac{1}{NV_s} \quad (3)$$

式中 N 为交联点密度, V_s 是甲苯的摩尔体积, 1.06 $\times 10^{-4}$ m³/mol.

辐照后 PCL 的交联网络结构均匀、无缺陷, 利用 Flory-Rehner 方程^[13]可大致估算辐照交联后样品的交联密度 (N):

$$N = \frac{-(\ln(1 - v_p) + v_p + \chi v_p^2)}{V_s \left(\frac{1}{v_p^3} - \frac{v_p}{2} \right)} \quad (4)$$

其中 $v_p = 1/Q$, 是溶胀状态 PCL 的体积分数, V_s 是甲苯的摩尔体积, 1.06 $\times 10^{-4}$ m³/mol, χ 是 Flory-Huggins 相互作用参数. 在本实验中, χ 可以通过以下公式计算得到:

$$\chi = \frac{(\delta_s - \delta_p)^2 V_s}{RT} \quad (5)$$

式中 R 为气体常数 8.314 J/(mol·K), T 为测试温度 298K, δ_s 和 δ_p 分别为甲苯和 PCL 的溶解度参数, 18.2 和 19.7 MPa^{1/2}^[14]. 计算得到 χ 为 0.10.

1.3.4 结晶性能测试

DSC 测试在 N₂ 气氛下进行. 称取 5~10 mg 样品密封在铝坩埚中, 以 10 °C/min 的加热速率从

25 °C 加热到 120 °C, 保温 5 min, 随后, 以 10 °C/min 的速度从 120 °C 降至 5 °C, 再以 10 °C/min 的加热速率加热到 120 °C. 使用式(6)计算结晶度百分比:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \times 100\% \quad (6)$$

其中 ΔH_m 是 PCL 样品的熔融焓, ΔH_m^0 是完全结晶 PCL 的熔融焓, 136 J/g^[2].

X 射线衍射 (XRD) 在日本理学公司 Ultima-IV 型衍射仪上进行, 波长为 0.154 nm, 扫描范围为 10°~30°, 室温下扫描速率为 10 (°)/min. 样品尺寸为 2 cm \times 1.5 cm \times 2 mm. 结晶度由结晶峰面积积分得到, 按如下公式计算^[15]

$$X_{C, XRD} = \frac{A_{(110)} + A_{(111)} + A_{(200)}}{A_{(110)} + A_{(111)} + A_{(200)} + A_{(a)}} \quad (7)$$

其中 $A_{(110)}$, $A_{(111)}$, $A_{(200)}$, $A_{(a)}$ 分别为 (110), (111), (200) 和无定型部分的衍射峰面积.

1.3.5 力学性能测试

将辐照完成交联后的样品板块用裁刀制备成尺寸为 60 mm \times 5 mm \times 2 mm 矩形样条, 进行拉伸性能测试. 采用 UTM-1432 型万能试验机以 100 mm/min 的拉伸速度在室温下测量拉伸性能.

1.3.6 形状记忆测试

形状恢复率 (R_r) 是评估形状记忆聚合物恢复其原始形状的能力. 将 PCL 板块裁剪成 50 mm \times 10 mm \times 2 mm 的矩形样品, 在 65 °C 的水浴中保存 2 min, 然后拉伸至其初始长度 (ϵ_0) 的 100% (ϵ_m); 然后将样品在室温下用恒定应变冷却 5 min 以固定该临时形状, 去除负载后测量应变 (ϵ_u). 最后将拉伸的样品再次放入 65 °C 的水浴中 1 min 以恢复其原始形状, 恢复后应变为 (ϵ_p). 形状回复率 (R_r) 与形状固定率 (R_f) 计算为

$$R_r = (\epsilon_u - \epsilon_p) / (\epsilon_u - \epsilon_0) \times 100\% \quad (8)$$

$$R_f = (\epsilon_u - \epsilon_0) / (\epsilon_m - \epsilon_0) \times 100\% \quad (9)$$

2 结果与讨论

2.1 交联剂的结构表征

PBMI 和 DBMI 的化学结构通过 ¹H-NMR 分析确定, PBMI 的谱图如图 2(a) 与 2(b) 显示: $\delta=6.89$ 处的特征信号为马来酰亚胺环中乙烯基的质子共振峰; $\delta=3.5$ 与 1.9 处的多重峰则分别源自其烷烃链段中的 -CH₂- 与 -CH- 质子, 图 2(b) 中显示的积分面积与目标产物一致. DBMI 的谱图见图 2(c) 与 2(d), 在 $\delta=7.5\sim 8.0$ 范围内观测到芳香

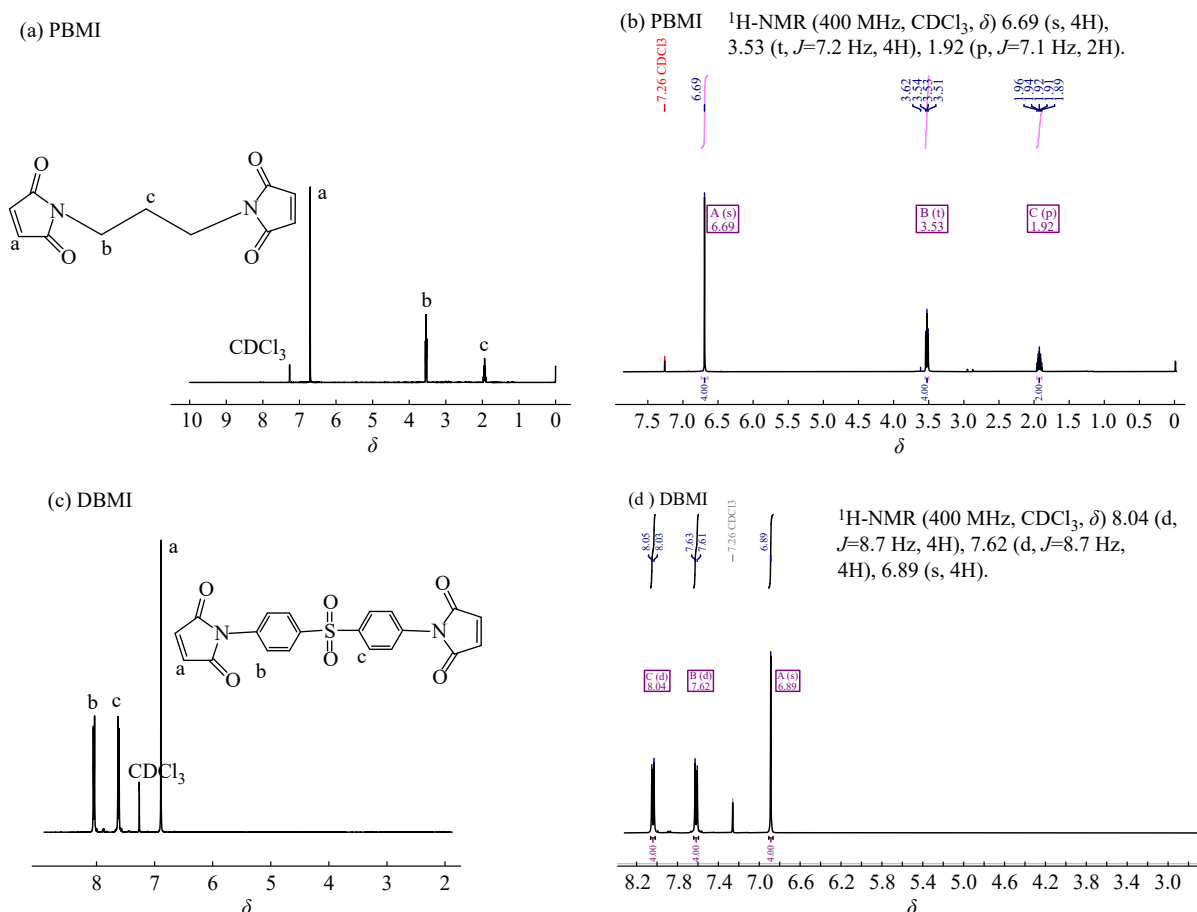


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PBMI (a, b) and DBMI (c, d) in CDCl_3 .

区质子信号，这指征了其分子结构中苯环的存在。 $\delta=6.9$ 为马来酰亚胺环中乙烯基的质子共振峰。图2(d)中显示的积分面积与目标产物一致。根据核磁共振谱图分析结果计算可知PBMI与DBMI的双键含量分别为40%与33.3%。

图3(a)是2种交联剂的FTIR谱图。位于 1700 cm^{-1} 的特征吸收峰对应于PBMI和DBMI的酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。在 $1500\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰与芳环骨架振动有关， $690\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 对应于马来酰亚胺环的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰， 1340 cm^{-1} 对应于DBMI的亚砷 $\text{S}=\text{O}$ 吸收峰^[16]。通过NMR光谱和红外光谱的综合分析，进一步验证了所设计的交联剂与目标化合物结构一致。图3(b)为交联剂的DSC图，合成的PBMI与DBMI的熔点分别为 $172.5\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $254.0\text{ }^\circ\text{C}$ ，PBMI在 $250.0\text{ }^\circ\text{C}$ 出现明显的分解信号而DBMI在熔融后出现分解，这与TGA上观测到的现象一致，与交联剂端基分解有关。图3(c)给出了3种交联剂的热失重曲线，液体的TAIC在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 失重率达到95%，这与3个烯丙基侧链大规模断裂

与TAIC挥发有关， $470\text{ }^\circ\text{C}$ 开始的第二阶段失重与异氰尿酸酯三嗪环热分解相关。含有烷烃链结构的PBMI在近似的温度区域出现了20%的失重，这与弱端基、烷烃链段断裂及弱交联点分解有关， $480\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的第二阶段失重与酰亚胺环与芳香主链的大规模协同断裂有关。由于酰亚胺结构的高结构稳定性，残余质量达30%。含有砷基的DBMI的热稳定性最佳，在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 出现很微弱的失重($<0.5\%$ ，见插图的放大处)，这可能与样品纯度有关，主要的失重出现在 $480\text{ }^\circ\text{C}$ ，与PBMI一样是酰亚胺环与芳香主链的大规模协同断裂，同时残留质量达到44%，体现了双马来酰亚胺交联剂的高热稳定性。为了区分3种交联剂在加工过程的稳定性，在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 空气氛围中跟踪了热失重现象，见图3(d)。合成的PBMI和DBMI结构稳定，30 min内热失重小于0.5%，而液体的TAIC出现了明显的挥发，热失重率超过5%，体现了马来酰亚胺类交联剂优异的加工稳定性。

2.2 交联性能

图4给出了使用不同交联剂交联的PCL在不

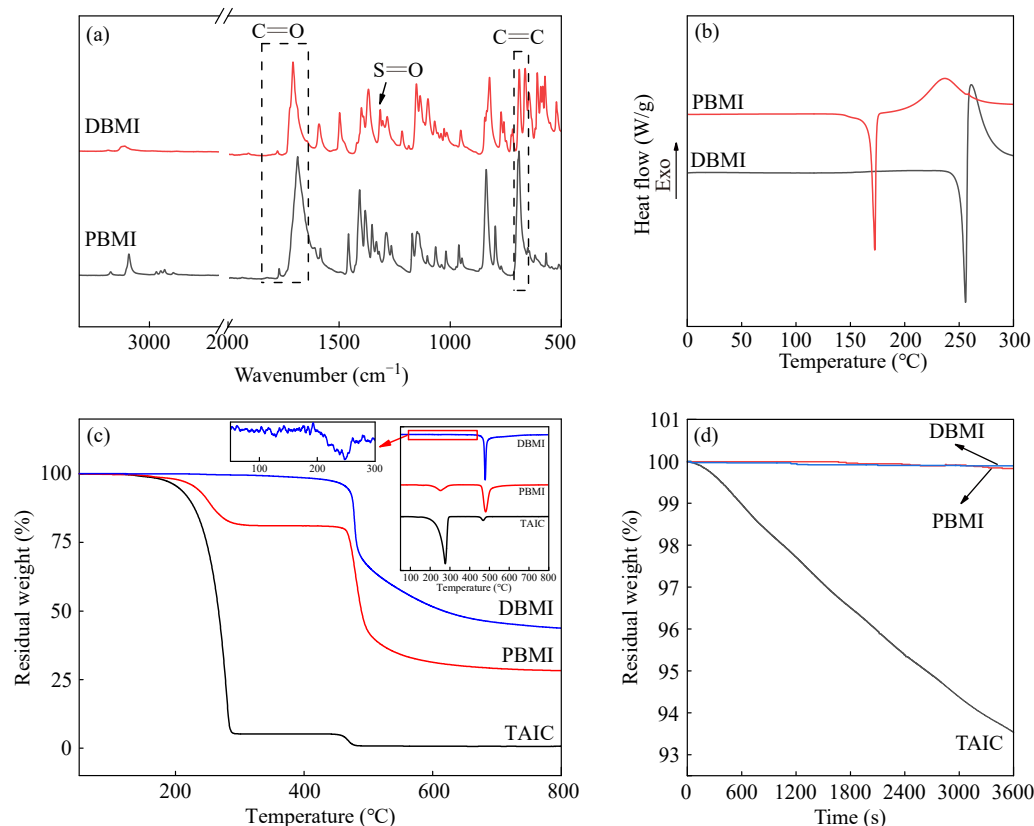


Fig. 3 FTIR spectra (a), DSC curves (b), thermal stability at 100 $^{\circ}\text{C}$ and DTG curves (inset) (c), and TGA curves (d) of PBMI, DBMI and TAIC.

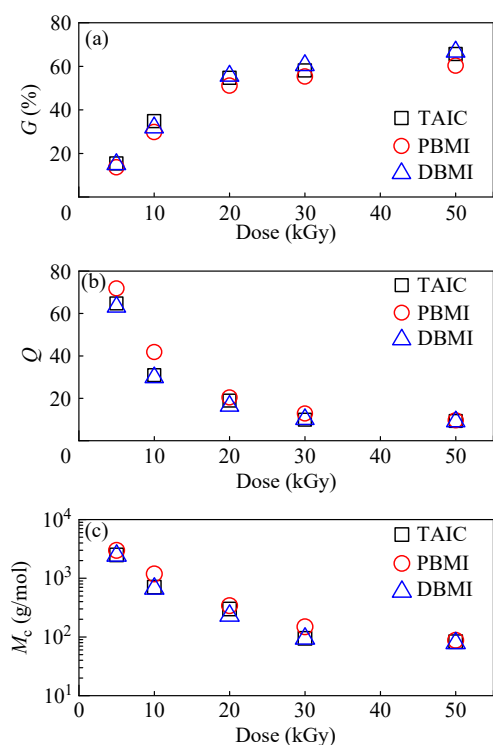


Fig. 4 Effects of three crosslinking agents on crosslinking properties of PCL under different irradiation intensities: (a) gel content (G); (b) swelling ratio (Q); (c) molecular weight between crosslinks (M_c).

同辐照强度下样品的 G , Q 和 M_c . 经电子束辐照后, 样品的 G 随辐射剂量的增加而单调递增. 辐照剂量越高, 单位体积内产生的自由基越多, 可供交联剂“桥联”的反应位点增加, 使凝胶含量随剂量增加. 从不同辐照样品的凝胶率来看, 3 种交联剂的交联效果略有差异, PBMI 交联的 PCL 样品凝胶含量低于其他 2 种交联剂. 在 5~50 kGy 的辐照剂量范围, 交联 PCL 的交联点间分子量随辐照强度的增加而降低, 当辐照强度高于 30 kGy 后, 3 类样品的凝胶含量基本一致. 在交联时, 主要是双键参与反应形成网状结构, 每千克的 TAIC、PBMI 和 DBMI 含有 12.0, 8.0 和 4.8 mol 的双键, 因此在等质量加入 3 种交联剂时, 含 TAIC 的样品中双键摩尔数最高. 辐照后, 使用双键浓度较低的 PBMI 和 DBMI 交联的 PCL 样品中 G 与 TAIC 样品基本一致, 说明双马来酰亚胺类交联剂有较高的交联效率, 有利于形成稳定的交联网络.

辐照导致高分子材料发生交联还是裂解主要取决于聚合物的柔顺性和反应气氛. 由于辐照时所有的样品都在真空的环境, 此时主要取决于链

的柔顺性. 由于PCL分子链柔顺性大, 在反应中倾向于发生交联反应^[17]. 此时使用陈-刘-唐关系可以较好的描述辐照后PCL内溶胶份数和辐照剂量的关系^[18]:

$$R(S+S^{1/2}) = \frac{1}{q'_0 \bar{u}_0} + \frac{\alpha'_0}{q'_0} R^{1/2} \quad (10)$$

其中 R 是辐照强度, S 为溶胶率, $S = 1 - G$, q'_0 为交联密度, α'_0 为常数, \bar{u}_0 表示数均聚合度的初始值^[19]. 从图5可以看出, 在5~50 kGy辐照剂量范围内, TAIC、PBMI和DBMI 3种交联剂的 $R(S+S^{1/2})$ 与 $R^{1/2}$ 都有良好的线性关系, 斜率分别为 3.1 ± 0.2 , 9.3 ± 0.3 和 2.8 ± 0.3 . Zhu等^[20]给出了重均分子量70000的PCL的 $1/q_0 \bar{u}_0$ 为55.48, 假设交联助剂的加入不影响PCL的 \bar{u}_0 , 那么 $1/q'_0 \bar{u}_0$ 和 $1/q_0 \bar{u}_0$ 的比值 q_0/q'_0 可以描述交联剂的强化辐射交联效率. 加入1 wt%交联剂后, 3种交联剂的强化辐射交联效率分别为17.6、14.1和19.3. 由于等质量的3种交联剂中双键的摩尔浓度比是2.5:1.6:1.0, 3种交联剂每摩尔双键的辐射交联效率为8.0:8.8:19.3. 因此在合成的2种双马来酰亚胺类交联剂中, DBMI形成的交联网络刚性大于TAIC形成的交联网络, 辐照形成的自由基更难受链旋转的影响而发生猝灭, 使得其每摩尔双键交联效率是TAIC的2.4倍, 而PBMI形成的交联网络由于柔顺性大, 容易发生猝灭, 导致其每摩尔双键交联效率与TAIC近似.

在辐照交联过程, 交联效果与交联剂的辐射化学产额(G_x)相关, 决定了交联几率. 由此可通

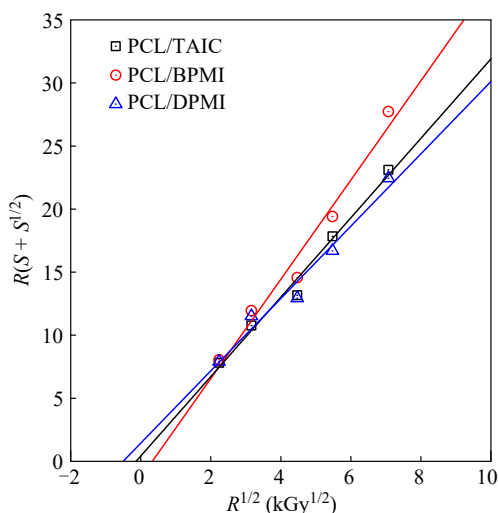


Fig. 5 Relationship between $R(S+S^{1/2})$ and $R^{1/2}$ for radiation crosslinked PCL by three types crosslinking agents.

过交联点间分子量 M_c 与辐照剂量的关系得到1 Gy引起的交联几率(q_0):

$$M_c = \frac{W}{q} = \frac{W}{q_0 D} \quad (11)$$

其中, W 为主链单元的分子量114 g/mol, q 为每个单元发生交联的几率, D 为吸收剂量(Gy)^[21]. G_x 为交联反应的辐射化学产额, 吸收100 eV能量产生的交联键数为^[20]:

$$G_x = \frac{100 \times q_0 \times P_N \times N \times 1.602 \times 10^{-15}}{E} \quad (12)$$

其中 P_N 为数均聚合度384, N 为1 g PCL中分子链数, 1.37×10^{19} , E 为1 g样品接受1 rad辐射时的吸收能量, 其近似值为 6.25×10^{13} eV/(g·rad). 在辐照时同时发生交联与断链反应, 假设凝胶点处“相邻交联点间链段的数均分子量”等于“初始数均分子量”(即 $M_c = M_{n0}$), 可推导

$$\frac{1}{M_c} - \frac{2}{M_{n0}} = D(4G_x - G_s) - \frac{2}{M_{n0}} \quad (13)$$

其中 D 为辐照剂量, G_s 为断裂产额^[22]. 不同交联剂在不同辐照强度下得到的 G_x 和 G_s 如图6所示. 在30 kGy的辐照强度以下, 三种交联剂的 G_x 和 G_s 随着辐照强度的增加而提升, G_s 的增加速率高于 G_x . 由于PCL的链柔顺性较大需要高达200 kGy的辐照剂量才能在PCL中形成少量交联网络^[12], 引入交联剂后, PCL和交联剂形成的多支化结构降低了自由基猝灭的几率, 使得低辐照强度下就能形成交联网络. 因此交联剂的刚性直接影响 G_x . 3种交联体系的交联和断链产额满足 $G_x < G_s < 4G_x$ 的大小关系, 说明合成的双马来酰亚胺类交联剂和TAIC一样不会抑制PCL的辐射断裂, 主要通过交联剂形成的多活性位点促进交联网络的形成^[22]. 由于辐照导致的交联和断链都是

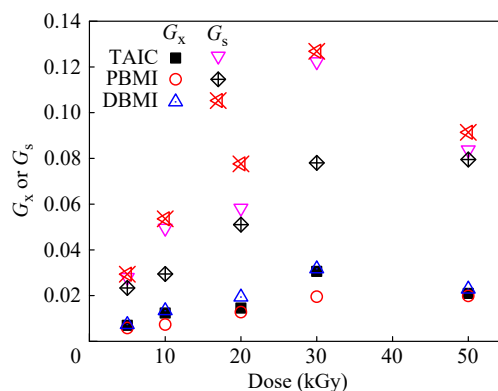


Fig. 6 The relationship between G_x or G_s with irradiation dose.

随机过程，在较强的辐照剂量下已经形成交联网络的部分也会被破坏使 G_x 和 G_s 都出现降低。

2.3 辐照对PCL结晶性能的影响

图7给出了辐照样品DSC第二次升温曲线，交联后样品的熔点出现升高，说明辐照后形成了一些长链PCL分子，生成了更厚的片晶。二次升温时，部分样品出现了熔融起始温度下降的现象，这是由于分子链交联和断裂是同步进行的，在辐照时也形成一些短链部分，所形成的细小晶粒导致熔融温度降低。使用TAIC和PBMI交联剂的样品经过50 kGy电子束辐照后，DSC曲线上出现了明显的低温熔融峰，说明TAIC形成的交联网络在高强度辐照下出现断裂，低分子量PCL含量增加，所形成的片晶厚度较薄，出现了低温的熔融峰。使用XRD测试了交联后样品的晶型，以50 kGy交联样品为例，如图7(d)所示，所有样品都观测到(110)，(111)和(200)晶面衍射峰，交联剂的引入和电子束辐照没有引起晶型改变。辐

照后的样品结晶度由未辐照的46%下降至40%。电子束辐照引起片晶两侧链折叠处发生断裂^[23]，部分薄弱片晶出现破坏，晶片排列的规整性受网络应力而减弱，导致交联后XRD测试的结晶度下降。

交联后样品的结晶度与辐照强度和凝胶含量的关系如图8所示。从图8(a)可以看出低于20 kGy交联的样品结晶度明显下降，说明低辐射剂量引发的交联剂和PCL反应形成的长链分子结构规整性较差，不利于结晶。TAIC和PBMI交联剂样品在30 kGy后结晶度出现增加。从图8(b)可以看出当凝胶率超过50%后，样品形成了较完整交联网络，促进了PCL在有限空间内的结晶。虽然结晶度略有提升但仍明显低于未交联样品，说明虽然交联反应形成了部分长链分子使熔点升高，但新形成的PCL分子结构规整性被破坏，降低了整体的结晶度。

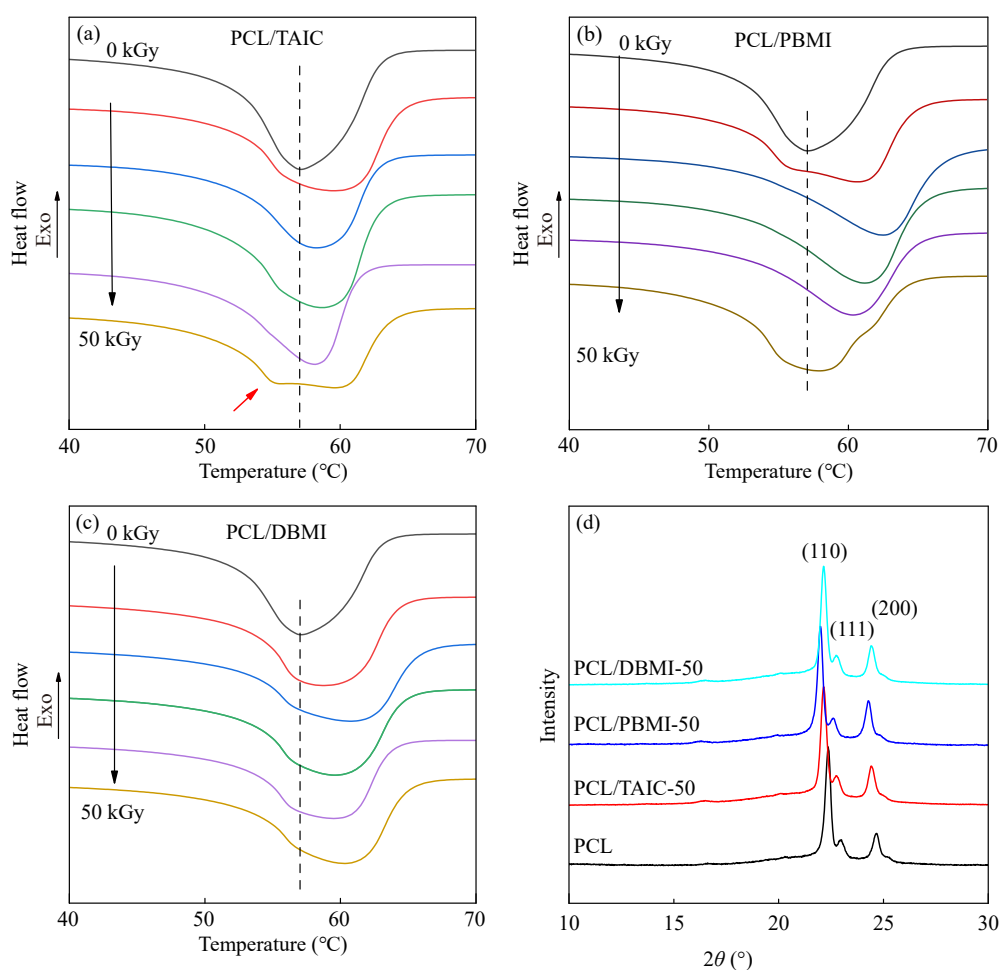


Fig. 7 DSC heating curves of PCL and PCL irradiated with different cross-linking agents: (a) TAIC, (b) PBMI, (c) DBMI. (d) XRD results of PCL samples cross-linked at 50 kGy.

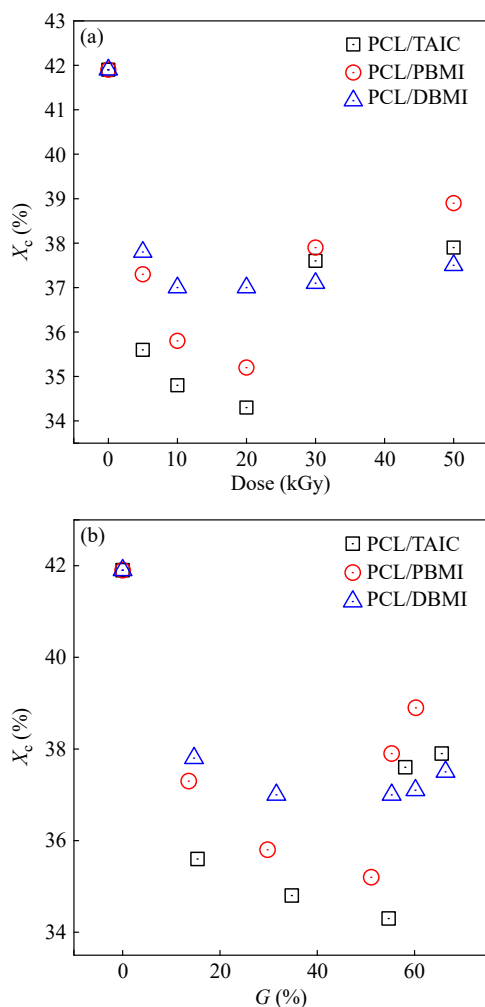


Fig. 8 The relationship between the crystallinity of the cross-linked samples and the irradiation intensity (a) and gel content (b).

2.4 辐照对PCL力学性能的影响

表1给出了辐照后PCL的力学性能. 交联使PCL的屈服强度增加, 屈服应变减小. 在加入等

Table 1 The mechanical properties of PCL with different cross-linking agents after irradiation.

Irradiation dose	1 wt% TAIC		1 wt% PBMI		1 wt% DBMI	
	Yield stress (MPa)	Yield strain (%)	Yield stress (MPa)	Yield strain (%)	Yield stress (MPa)	Yield strain (%)
0	9.7	19.9	9.7	19.9	9.7	19.9
5	13.4	12.0	11.6	14.9	11.9	17.1
10	13.7	11.3	12.1	14.7	13.5	14.2
20	14.4	11.4	13.6	12.4	15.3	16.1
30	14.6	11.7	14.4	11.9	15.8	16.2
50	14.6	10.4	14.6	10.8	16.6	11.4

质量的交联剂时, TAIC样品有最高的双键摩尔浓度, 在辐照强度低于10 kGy时, TAIC形成的凝胶率较高, 交联的PCL显现出较高的屈服强度, 随着辐照剂量的进一步增加, 屈服强度随交联密度的增加而进一步提升. 由于PBMI交联形成的网络柔顺性较大, 交联后的样品屈服强度明显低于其余其他2组样品. 同时DBMI中每摩尔双键交联效率远高于其他两种交联剂, 且分子结构有共轭的苯环, 使其交联网络的强度高于另2种交联剂. 交联后, 链段运动自由度的降低, 使材料在较低应变下即可达到屈服应力阈值, 表现为屈服应变下降.

电子束辐照在PCL分子链间引入的共价交联点、微观上PCL形成晶区和交联的无定型部分互穿的结构, 使得辐照交联后的PCL有了形状记忆能力. 此时, 晶区构成了材料原始形状的固定相, 晶区的结晶/熔融过程负责临时形状的固定与回复. 由于辐照后, 不同交联剂交联PCL的晶区结构基本一致, 3种交联样品的 R_f 均可达到99%以上, 没有显著差异. 而形变后 R_f 则主要受交联网络的影响, 图9给出了 G 和 M_c 对 R_f 的影响. 从图9(a)可以看出, TAIC和DBMI形成交联网络模量高于PBMI, 在凝胶含量低于30%时就能达到85%以上的形状回复率, 由于2种交联剂含有刚性的三嗪环和苯环结构, 阻碍了分子链的紧密堆叠, 从而使得无定型区域中的分子链缠结密度较低. 当温度超过熔点后分子链可自由回缩, 达到较高的形变回复率. 当凝胶率达到55%以上时, 3种交联样品的形状回复率基本一致, 达到93%以上, 并随凝胶含量的增加而提升, 当凝胶率超过60%样品的形状回复率即可达到100%, 说明凝胶率达到一定程度后, 由热运动带来的分子链卷曲可以克服缠结带来的阻碍. 从图9(b)可以看出使用3种交联剂得到的样品形状记忆的回复率与交联点间分子量呈对数线性关系. 随着辐照强度的增加, 交联点间分子量随交联密度的增加而降低. 在恢复阶段, 较短的分子链更容易由伸展状态回缩成无规线团的状态, 表现出更高的形状回复行为. 比较3种交联剂, TAIC中三嗪结构对非晶区分子链缠结的影响最大, 形成的网络最为疏松. 而PBMI形成的交联网络与自由无定型区的缠结更为强烈, 需要更高的

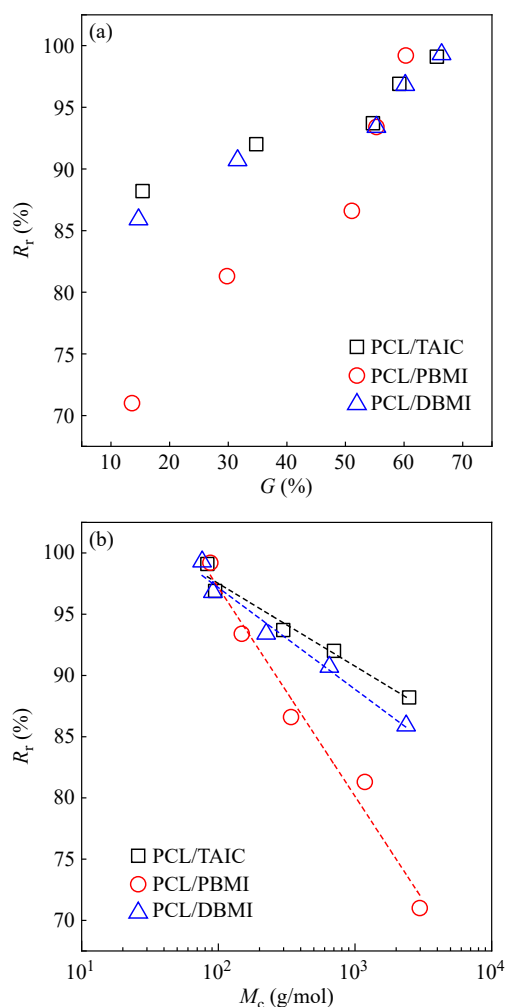


Fig. 9 Relationship between shape recovery rate and gel content (a), and molecular weight between crosslinks (b).

交联密度才能克服缠结带来的对形状回复的影响。

3 结论

设计合成了1,3-丙烷双马来酰亚胺(PBMI)和4,4'-(二氨基二苯砜)双马来酰亚胺(DBMI) 2种交联剂, 系统研究了5~50 kGy辐照剂量范围内2种合成交联剂和传统交联剂三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)对PCL交联性能的影响. 核磁氢谱和红外光谱结果显示2种交联剂合成成功, 热重结果显示在加工口模温度下PBMI和DBMI几乎没有损耗, DBMI的热分解温度达到480 °C, 远高于PBMI和TAIC. 在5~50 kGy的辐照剂量范围, 3种交联剂均能使PCL有效交联, 凝胶含量随辐照强度的增加而增加, 其中DBMI具有最高的交联效率, 其每摩尔双键交联效率是TAIC的2.4倍, PBMI的每摩尔双键交联效率与TAIC近似. 3种交联剂都在30 kGy辐照剂量下有最大的辐射交联产额, 更高的辐射剂量将导致已形成的交联网络破坏, 产生短链分子. 电子束辐照和交联剂的引入对PCL的晶型没有影响, 但结晶度略有降低. 通过二次升温DSC发现, 当凝胶率超过50%时能促进PCL的结晶, TAIC形成的交联网络在50 kGy辐射剂量下出现显著的断裂, 出现了低温的熔融峰. 交联后, PCL屈服强度随凝胶率的增加而提升, 其中DBMI形成的交联网络刚性最强, 屈服强度高于TAIC和PBMI交联的样品. 辐照后, 交联的PCL出现形状记忆功能. 凝胶含量超55%时回复率达93%以上, 60%以上可实现完全回复, 形状回复的能力主要受交联点间分子量影响.

REFERENCES

- 1 王佳. 电子束辐照法制备交联PCL/SAN共混物的结晶动力学研究. 中国科学技术大学博士学位论文, 2020.
- 2 Prajapati, S.; Gogoi, R.; Tyagi, V. K.; Talwar, M.; Kumar, M.; Chaudhari, C. V. Effect of gamma irradiation on shape memory, thermal and mechanical properties of polycaprolactone. *Radiat. Phys. Chem.*, **2023**, 204, 110671.
- 3 Sedov, I.; Magsumov, T.; Abdullin, A.; Yarko, E.; Mukhametzyanov, T.; Klimovitsky, A.; Schick, C. Influence of the cross-link density on the rate of crystallization of poly(ϵ -caprolactone). *Polymers*, **2018**, 10(8), 902.
- 4 Li, H. L.; Li, W. Z.; Wu, H. T.; Jiang, D. B.; Yuan, M. W.; Yuan, M. L. Synthesis and application of a thermoplastic plate of poly(lactide- ϵ -caprolactone) for radiation therapy. *Biomolecules*, **2020**, 10(1), 27.
- 5 Inverardi, N.; Pandini, S.; Gemmo, G.; Toselli, M.; Messori, M.; Scalet, G.; Auricchio, F. Reversible stress-driven and stress-free two-way shape memory effect in a sol-gel crosslinked polycaprolactone. *Macromol. Symp.*, **2022**, 405, 2100254.
- 6 Wang, L. J.; Wang, Y. Y.; Wang, Y. F.; Zhao, D.; Zhou, Q. Dynamic disulfide cross-linked polycaprolactone grafted CO₂-based poly(ester-co-carbonate): effective crystallinity, enhanced mechanical performance, reversible de-crosslinking, and degradability. *Eur. Polym. J.*, **2025**, 234, 114026.

- 7 Salvekar, A. V.; Zhou, Y.; Huang, W. M.; Wong, Y. S.; Venkatraman, S. S.; Shen, Z. X.; Zhu, G. M.; Cui, H. P. Shape/temperature memory phenomena in un-crosslinked poly- ϵ -caprolactone (PCL). *Eur. Polym. J.*, **2015**, 72, 282–295.
- 8 Huang, M. J.; Zhou, C.; Ling, Y.; Zhao, G. C.; Dong, L. C.; Shi, J. M.; Chen, J. Preparation and characterization of PCL shape-memory films via photo-crosslinking. *Plast. Rubber Compos.*, **2022**, 51(1), 47–54.
- 9 Malinowski, R. Mechanical properties of PLA/PCL blends crosslinked by electron beam and TAIC additive. *Chem. Phys. Lett.*, **2016**, 662, 91–96.
- 10 Rytlewski, P.; Stepczyńska, M.; Moraczewski, K.; Malinowski, R.; Karasiewicz, T.; Sikorska, W.; Żenkiewicz, M. Flax fibers reinforced polycaprolactone modified by triallyl isocyanurate and electron radiation. *Polym. Compos.*, **2019**, 40(2), 481–488.
- 11 Huang, Y.; Gohs, U.; Müller, M. T.; Zschech, C.; Wiessner, S. Evaluation of electron beam-induced crosslinking of poly(ϵ -caprolactone): effect of elevated temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(33), 47866.
- 12 Navarro, R.; Burillo, G.; Adem, E.; Marcos-Fernández, A. Effect of ionizing radiation on the chemical structure and the physical properties of polycaprolactones of different molecular weight. *Polymers*, **2018**, 10(4), 397.
- 13 Flory, P. J.; Rehner, J. Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling. *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11(11), 521–526.
- 14 Barton, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 2nd Ed.; Boca Raton, FL, CRC Press, **1991**; ISBN 978-0-8493-0176-6.
- 15 Scherrer, P. *Bestimmung der inneren struktur und der gröÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer, **1912**, 387–409.
- 16 Chapelle, C.; Quienne, B.; Bonneaud, C.; David, G.; Caillol, S. Diels-Alder-Chitosan based dissociative covalent adaptable networks. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 253, 117222.
- 17 张万喜, 何天白, 孙家珍. 聚合物辐射交联中溶胶分数与剂量间的关系通式. *科学通报*, **1986**, (03), 189–193.
- 18 孙家珍. 高分子的结构对辐射交联反应中裂解度的影响——论 Charlesby-Pinner 和陈-刘-唐关系式的适用性. *辐射研究与辐射工艺学报*, **1983**, 8–16.
- 19 陈欣方, 刘克静, 唐敖庆. 聚乙烯的辐射交联. *吉林大学学报(自然科学版)*, **1977**, (4), 39–55+61.
- 20 朱光明. 聚己内酯的辐射交联与形状记忆效应研究. 西北工业大学博士学位论文, **2003**.
- 21 Tabata, Y. Radiation-induced crosslinking. *Radiat. Phys. Chem.* 1977, **1979**, 14(1–2), 235–243.
- 22 Filipczak, K.; Wozniak, M.; Ulanski, P.; Olah, L.; Przybytniak, G.; Olkowski, R. M.; Lewandowska-Szumiel, M.; Rosiak, J. M. Poly(ϵ -caprolactone) biomaterial sterilized by E-beam irradiation. *Macromol. Biosci.*, **2006**, 6(4), 261–273.
- 23 Tabata, Y. Cross-linking of hydrocarbon polymers and their model compounds- linear-energy-transfer effects. *ACS Symp. Ser.* **1991**, 475, 31–43.

Research Article

Design of Bismaleimide Crosslinking Agent and Its Application in PCL Irradiation Crosslinking

Cui-shan Qian¹, Rui-jie Xu^{1*}, Cai-hong Lei^{1*}, Jia-yi Xie^{2*}

⁽¹⁾School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

⁽²⁾School of Chemistry and Civil Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005)

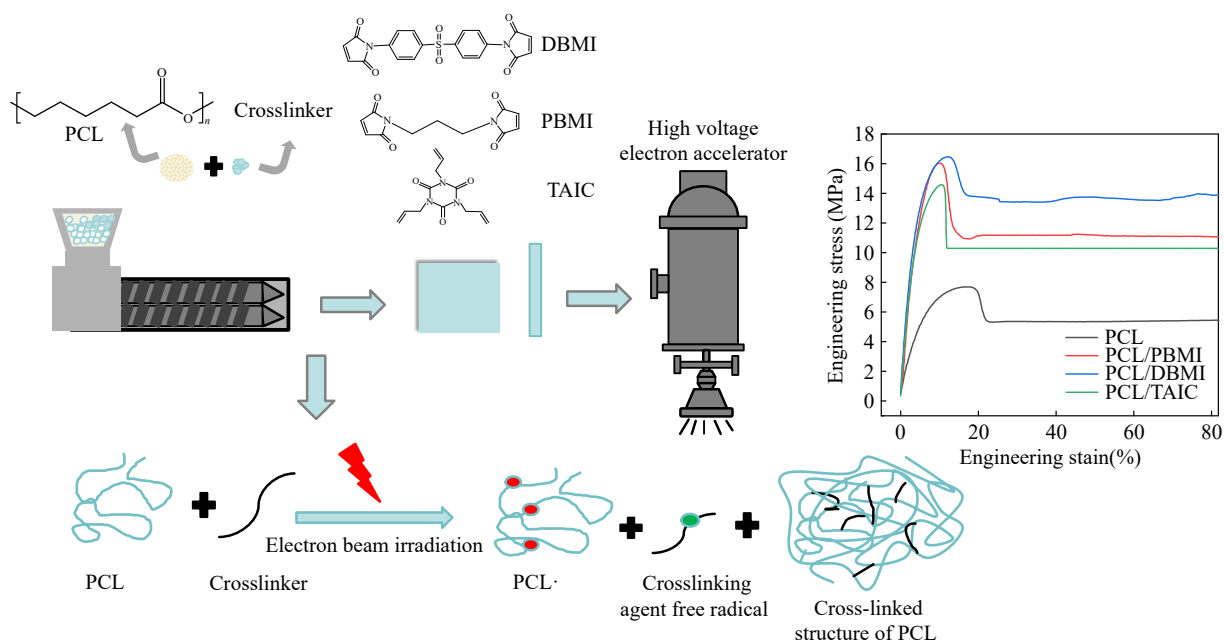
Abstract In this study, two types of crosslinking agents, 1,3-propane bismaleimide (PBMI) and 4,4'-(diaminodiphenyl sulfone) bismaleimide (DBMI), were designed and synthesized. The effects of two types of synthetic crosslinking agents and a traditional crosslinking agent, triallyl isocyanurate (TAIC), on the crosslinking properties of PCL in the irradiation dose range of 5–50 kGy were systematically studied. The results show that the synthesized

* Corresponding authors: Rui-jie Xu, E-mail: xuruijie@gdut.edu.cn

Cai-hong Lei, E-mail: Lch528@gdut.edu.cn

Jia-yi Xie, E-mail: xiejy710@sgu.edu.cn

bismaleimide crosslinking agent has excellent heat resistance, and the initial temperature of thermal decomposition of DBMI reaches 480 °C. The crosslinking efficiency of DBMI per molar of double bond is 2.4 times that of TAIC, and the crosslinked network is not easily destroyed under high-intensity electron-beam irradiation. The crystallinity of PCL decreased slightly after crosslinking; however, the yield strength increased with increasing gel content. The crosslinking network formed by DBMI exhibited the strongest rigidity, and its yield strength was higher than those of the TAIC and PBMI crosslinked samples. After irradiation, the crosslinked PCL exhibited a shape memory function. The shape recovery rate is primarily affected by the molecular weight between crosslinking points. When the gel content exceeded 55%, the shape recovery rate was more than 93%.



Keywords Electron beam irradiation; Polycaprolactone; Triallyl isocyanurate; Bismaleimide crosslinking-agent