

辐照对聚己内酯结构和性能的影响*

朱光明¹ 梁国正¹ 徐前永² 於秋霞¹

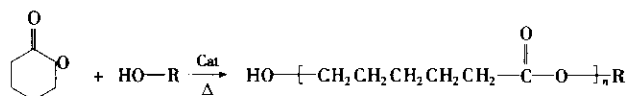
(¹ 西北工业大学化工系 西安 710072)(² 西北核技术研究所 西安 710024)

摘 要 研究了 γ -辐照对不同分子量的聚己内酯(PCL)的力学性能、热性能、结晶行为的影响,在此基础上,研究了辐射交联后的 PCL 的形状记忆行为.研究表明,PCL 的分子量越大,辐射交联所需的凝胶化剂量越低.溶胶分数 $S + S^{1/2}$ 与 $1/D$ 的关系很好地符合 Charlesby-Pinner 关系式,说明 PCL 的辐射交联属于无规交联.剂量对 PCL 的力学性能影响显著,剂量越大,抗张强度和断裂伸长率下降越多,但分子量较高的 PCL 的抗张强度受剂量的影响较小.DMA 分析表明,聚己内酯辐照交联后的弹性模量和耐热性能显著提高.交联度较高的 PCL 表现出高弹态,可以拉伸,并具有较好的形状记忆行为.DSC 分析表明,辐射交联使 PCL 的结晶度有所增加,但也使结晶熔点有所降低.

关键词 聚己内酯,辐射交联,形状记忆行为

聚己内酯(PCL)是由 ϵ -己内酯在催化剂的作用下,通过开环聚合的方式合成的一种直链线型

聚合物.其反应过程为:



PCL 分子链的重复结构单元中有 5 个非极性的亚甲基—CH₂—和一个极性的酯基—COO—,分子链比较规整,容易结晶,所以,PCL 是一个半结晶的聚合物,玻璃化转变温度为 -60℃.其力学性能与聚乙烯相当,抗张强度 12~30 MPa,断裂伸长率 300%~600%.分子链中的 C—C 键和 C—O 键能够自由旋转,也使得 PCL 具有很好的柔性和加工性,可以挤出、注塑、拉丝等.PCL 分子链中酯基的存在,使 PCL 具有生物相容性,能完全生物降解,且降解速率适当,是今后最有前途用于大规模生产可生物降解纤维和薄膜的材料之一^[1].特别是在许多微生物的存在下,在泥土中会缓慢降解,12 个月可失重 95%,但在空气中存放一年观察不到降解,可用作农膜,也可作肥料、药物的控制释放材料及组织工程骨架材料等.此外,PCL 的结构特点也使得它可以和许多聚合物进行共聚和共混,用于制备一些不同性能要求的降解材料^[2].

但 PCL 的一个严重缺陷是它的熔点非常低,只有 60℃左右,因此,耐热变形性非常差,再加上价格方面的因素,就限制了它的推广和应用.辐射

交联技术是一种提高聚合物的耐热性、强度、尺寸稳定性等性能的重要途径之一,已成功地应用于聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等的改性^[3].本文研究了不同分子量的聚己内酯的辐射交联规律及辐射交联对其热性能、力学性能、结晶行为的影响.并发现辐射交联后的聚己内酯也具有宝贵的形状记忆特性.

1 试验材料和方法

1.1 原料及样品的制备

样品编号为 H4、H5、H7 的聚己内酯,由日本大赛路公司生产,相应的重均分子量分别为 4×10^4 、 5×10^4 和 7×10^4 .将颗粒状的样品放在烘箱中干燥 6 h,然后称取一定的量,放在不锈钢模具中,70℃加热 5 min,融化后 2 MPa 热压 3 min,转到冷的压机上 2 MPa 加压,自然冷却到室温,制成 2 mm 厚的试片.

1.2 辐照

将压制出的试片裁切成所要求的试件后,封装于聚乙烯薄膜袋内,在限量空气的条件下用 γ

* 2002-10-18 收稿,2002-11-25 修稿

射线辐照不同的剂量.辐照源为 Co-60 板源,剂量率 $5 \times 10^3 \text{ Gy/h}$.

1.3 性能测试

1.3.1 凝胶含量的测定 将样品切碎后,包于铜网中,用甲苯作溶剂,在索氏抽提器中加热回流 48 h 以上.取出后用无水乙醇洗涤两遍,放真空烘箱中 50°C 烘干 24 h.待冷至室温后称重,得凝胶含量 $\text{Gel\%} = \text{凝胶重}/\text{原试样重} \times 100\%$.

1.3.2 力学性能 力学性能测试按 GB1039-92、GB1040-92 进行.拉伸速度 100 mm/min ,室温 12°C .

1.3.3 热性能 使用 Toyo Baldwin Co, Ltd 生产的 DDV-III-EA 型自动力学粘弹分析仪测试样品的弹性模量随温度的变化情况.升温速度 2 K/min ,频率 11 Hz .

用调制式 DSC (TA Instrument) 测量剂量对 PCL 结晶度和熔点的影响.为了消除热历史的影响,先将样品升温到 80°C ,恒温 10 min ,然后以相同的速度冷却到 -40°C ,在氮气保护下,记录 -40°C 到 80°C 的升温扫描曲线,升温速度 10 K/min .结晶度按比熔融热焓法计算: $f = \Delta H_m / \Delta H_{m,c}$,其中 ΔH_m 为 DSC 分析所给出的熔融焓, $\Delta H_{m,c}$ 为 100% 结晶 PCL 的熔融焓,依据文献报道的数值 139.5 J/g 来计算^[4].

1.3.4 形状记忆性能^[5] 将辐照不同剂量的条状试样 ($200 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) 加热到 65°C ,待其变透明后拉伸到原长的 2 倍,在外力存在下冷却到室温,由于聚己内酯的结晶,拉伸形变被冻结,冻结的形变量为 ϵ_0 .将拉伸后的样品放在带有标尺的加热台上,以 2 K/min 的升温速度加热,每隔 2°C 记录一次恢复的形变量 (ϵ_t), ϵ_t/ϵ_0 的比定义为形变恢复率 $R(t)$,最大形变恢复率标记为 R_M .作 $R(t)-T$ 曲线,在 $R(t)-T$ 曲线上,50% R_M 所对应的温度定义为形变恢复温度 (T_f).

2 结果与讨论

2.1 聚己内酯辐射交联的规律

测得了 3 种分子量的 PCL 辐照不同剂量时所生成的凝胶含量,其结果如图 1 所示.可以看出,随着剂量的增加,凝胶含量升高.但不同分子量的 PCL 开始生成凝胶的剂量不同,分子量越大,产生凝胶的剂量越低,分子量越小,产生凝胶的剂量越高.还可以看到,在相同剂量下,聚己内酯的分子

量越大,生成的凝胶含量越多,越有利于辐射交联.

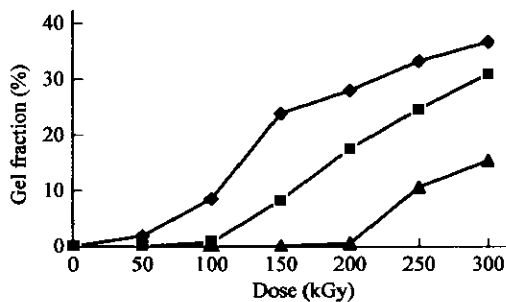


Fig. 1 Gel fraction of irradiated PLC against dose
◆ H7; ■ H5; ▲ H4

用 Charlesby-Pinner 公式 $S + S^{1/2} = p_0/q_0 + 1/(q_0\mu_1 D)$ 处理上述试验结果^[6],可以得到 $S + S^{1/2}$ 与 $1/D$ 的关系,如图 2 所示.公式中 S 为溶胶分数, p_0 和 q_0 分别表示辐射裂解与辐射交联敏感性的常数, μ_1 为常数, D 为剂量,单位用 kGy .从图 2 可以看出, $S + S^{1/2}$ 与 $1/D$ 基本上呈线性相关.这说明聚己内酯的辐射交联符合无规交联规律.将直线外推到 $S + S^{1/2} = 2$,可以得到不同分子量的 PCLH4、H5、H7 辐射交联的凝胶化剂量分别为 182、91 和 41 kGy .由凝胶化剂量 D_g 可以依据关系式^[7]: $D_g \times M_w = 0.48 \times 10^7/\text{G}$,求出不同重均分子量的 PCL 的交联 G 值(每吸收 100 eV 辐射能量所引起的交联反应数).其中 D_g 的单位为 kGy .由直线的截距可以得到裂解与交联几率 p_0/q_0 ,这些结果一并列入表 1 中.

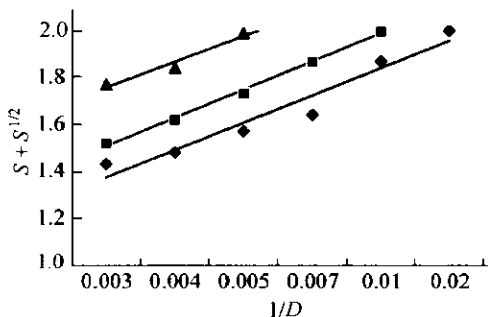


Fig. 2 Relaton between $S + S^{1/2}$ and $1/D$ of irradiated PLC
◆ H7; ■ H5; ▲ H4

由表 1 可以看出,分子量较高的 H7 容易交联,其凝胶化剂量只有 41 kGy ,而分子量比较低的 H4 凝胶化剂量比较高,需要 182 kGy .实际上,在辐照到 200 kGy 时才检测到凝胶.从裂解与交联

几率的比值也可得到相同的结果,低分子量的聚己内酯的 p_0/q_0 比值较大,而高分子量的聚己内酯的 p_0/q_0 比值较小,说明随着分子量的增加,辐射交联的优势加大,即高分子量的 PCL 比低分子量的 PCL 更容易交联.总之,聚己内酯可以实现辐射交联,但从辐射交联的 G 值可以看出,辐射交联的效率并不高.可以通过改变辐照时的环境条件,如在真空或加热条件下进行辐照,来提高辐射交联的效果^[8,9],这方面的研究工作将在后续工作中报道.

Table 1 Gelation dosage and ratio of degradation to cross-linking of PCL with different M_w .

Samples	M_w	Gelation dose(kGy)	p_0/q_0 (ratio of degradation to cross-linking)	G Value
H4	40000	182	1.65	0.066
H5	50000	91	1.38	0.105
H7	70000	41	1.25	0.167

2.2 辐射交联对聚己内酯力学性能的影响

PCL 辐照不同剂量时的抗张强度(T_s)与断裂伸长率($E\%$)列于表 2 中.

Table 2 The effects of radiation dose on mechanical properties of PCL

Dose (kGy)	H4		H5		H7	
	T_s (MPa)	E (%)	T_s (MPa)	E (%)	T_s (MPa)	E (%)
0	21.0	180	20.6	506.7	20.6	713.3
50	22.4	10.7	20.8	126.7	20.4	566.7
100	16.1	4	21.6	26.7	22.7	166.7
150	15.7	3.3	21.0	21.3	21.8	78
200	11.9	2	16.1	6	22.1	12.7
250	9.2	2	13.0	3.3	22.8	8.7
300	4.4	0	12.9	0	15.4	1.3

由上表可以看出,在低剂量时,辐照对聚合物的强度影响不大,但随着剂量的增加,PCL 的强度有不同程度的下降.特别是分子量比较低的 H4 对辐射更敏感,在剂量大于 100 kGy 以后,抗张强度即随着剂量的升高而逐步降低.达到 300 kGy 时,强度已很低,只有 4.4 MPa,宏观观察,其薄膜样品已极脆,用手指可拈成细粉.就不同分子量的 PCL 来看,其强度严重受损的剂量分别为,H4 = 100 kGy,H5 = 200 kGy,H7 = 300 kGy.辐照对 PCL 的断裂伸长率的影响也非常明显,基本上,随着剂量的升高,断裂伸长率下降.就不同分子量的影响来看,和抗张强度一样,也是分子量越低,其断裂伸长率受辐照的影响越大,分子量越高,所受影响越小.

2.3 聚己内酯辐射交联后的弹性模量随温度的变化

对不同剂量的样品进行了动态力学分析

(DMA),结果如图 3 ~ 图 5 所示.从中可以得到以下几个结论:第一,聚己内酯辐射交联后的弹性模量略微升高.第二,从图 3 ~ 图 5 中都可以看到,对于未经辐照的聚己内酯来说,在其结晶熔点附近,由于结晶的熔化,弹性模量会急剧降低.但随着剂量的增加,聚己内酯的弹性模量迅速下降的温度(失强温度)有所提高,辐照 300 kGy 的样品和未辐照时相比模量开始下降的温度提高近 20℃.第三,对于辐射较高剂量的 H4-300、H5-200、H7-300 样品,在较高温度时,其模量下降 3 ~ 4 个数量级后,显示出一个平台,仍保有一定的强度.这说明聚己内酯在辐照较高剂量后,加热到其熔点以上,不再熔融,而是表现出高弹态的性能.利用这个特点,可在高温时进行拉伸,在外力存在时冷却到其结晶熔点以下,可以制备成具有形状记忆性能的材料.第四,在研究所采用的不同分子量的范围内,分子量对聚合物的模量的影响不显著,但由于分子量不同的聚己内酯的辐照效应不一样,即在相同剂量下,分子量越大,凝胶含量越多.因此,分子量较大的聚己内酯,其交联度较大,耐热性能较好.

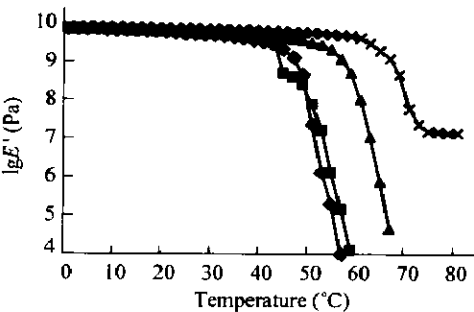


Fig. 3 The DMA curves of H4s with different dosage
◆ H4-0; ■ H4-100; ▲ H4-200; × H4-300

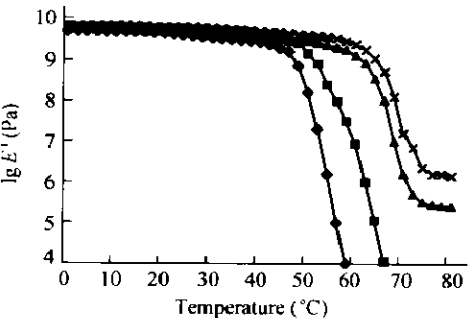


Fig. 4 The temperature dependence of dynamic modulus for H5s with different dosage
◆ H5-0; ■ H5-100; ▲ H5-200; × H5-300

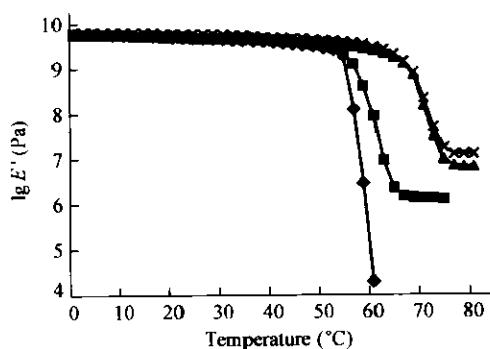


Fig. 5 The DMA curves of H7s with different dosage

—◆— H7-0; —■— H7-100; —▲— H7-200; —×— H7-300

总而言之,聚己内酯的弹性模量及其随温度的变化和聚己内酯的交联结构呈正相关关系,交联度越大,弹性模量越高,耐热性能也越好。

2.4 辐射交联对聚己内酯熔点和结晶度的影响

用调制式 DSC 研究了辐射处理对 PCL 的结晶熔点和结晶度的影响情况,其结果示于图 6~图 8。从中可以看出,随着剂量的增加,PCL 的熔点有所降低。这可能是由于辐射作用导致聚己内酯的结晶颗粒损伤与结晶受限而造成的^[10]。剂量对聚己内酯的结晶度的影响,规律性不显著,但在一定的剂量范围内,辐照过的样品与未经辐照的样品相比,其结晶度均有不同程度的增加。这是由于辐射作用可能导致无定型区缠绕长链的断裂,断裂后的分子链长度较短,有利于定向排列和结晶,从而使结晶度有所增加^[4]。

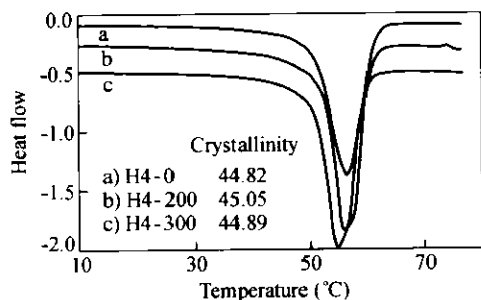


Fig. 6 The DSC scanning curves of H-4 samples with different radiation dose

2.5 辐射交联聚己内酯的形状记忆特性

聚己内酯属于结晶性聚合物,未交联的聚己内酯的温度-模量曲线上没有高弹态,加热温度一旦达到其熔点,PCL 就呈熔融状态,弹性模量急剧下降为零。但 PCL 在辐射交联后,不但其耐热性能显著提高,并在其结晶熔点以上 10~15°C 的范

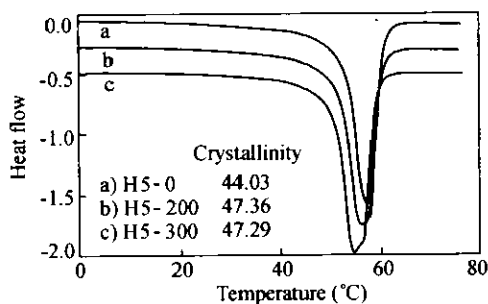


Fig. 7 The DSC scanning curves of H-5 samples with different radiation dose

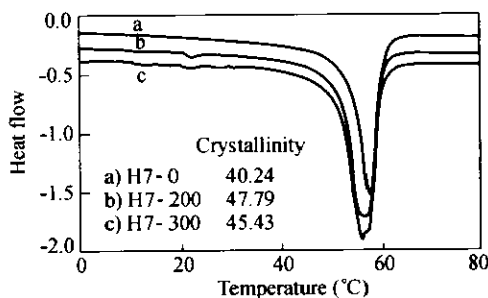


Fig. 8 The DSC scanning curves of H-7 samples with different radiation dose

围内,显示出高弹态。这就使我们可以高弹态时对其进行拉伸,然后在应力存在的条件下进行冷却,冻结应力;再次加热到其结晶熔点以上时,应力释放,形变就会回复,而表现出形状记忆特性^[11]。

在辐射交联的聚己内酯的动态力学分析曲线上(见图 3~图 5)表现出高弹态的几个样品的热收缩特性如图 9~图 11 所示。

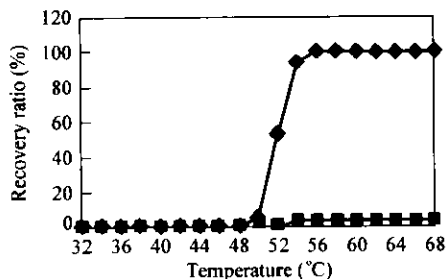


Fig. 9 The strain recovery curves for PCL-H4 with different dose

—◆— H4-300; —■— H4-200, where the last numbers represent the radiation dose are 300 and 200 kGy, respectively.

由图 9 可以看出,没有交联的 H4-200 样品,

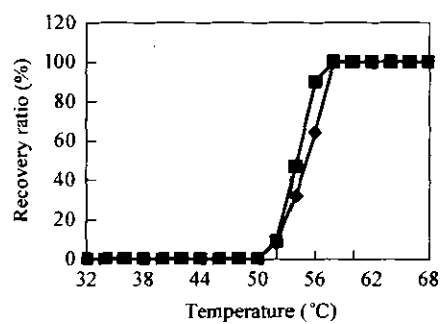


Fig. 10 The strain recovery curves for PLC-H5 with different radiation dose

◆ H5-200; ■ H5-300

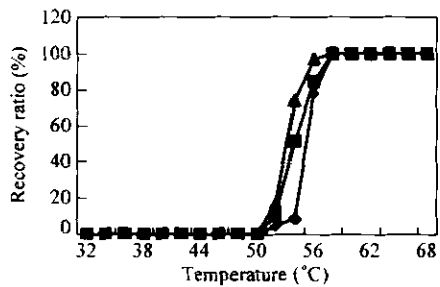


Fig. 11 The strain recovery curves for PLC-H7 with different radiation dose

◆ H7-100; ▲ H7-200; ■ H7-300

拉伸 2 倍后冷却,再加热到其熔点以上时,形变不能回复,而交联的 H4-300 样品,形变可以完全回复.分子量较高的 H5、H7 样品,在辐照 200 kGy 以上的剂量时,都具有很好的热收缩特性,拉伸 2 倍的形变量,基本可完全回复.H7 样品辐照 100 kGy 时,也具有 100% 的形变回复率.辐射交联聚己内酯的形变恢复温度和其结晶熔点相关,大都在 55℃ 左右,但结晶熔点受辐射交联剂量的影响.从图 10、图 11 可以看到,随着剂量的增加,形变回复温度有所降低,这与剂量对聚己内酯的结晶形态的影响有关,通常情况下,辐射处理会使聚合物的结晶损伤,导致聚合物的熔点相应有所降低,因

此,交联聚己内酯的形状记忆响应温度也随剂量的增加而稍有减少.辐射交联的聚己内酯形状记忆材料具有热收缩温度低、可回复形变量大、塑型快、拆卸方便、无毒无味、干净卫生等特点,可作为矫形外科以及放疗领域的固定材料.

不同剂量的 PCL 的交联度、熔点、形状记忆响应温度及热收缩比率等数据列于表 3 中.

从表 3 可以更清楚地看出,形变恢复温度 (T_r) 和聚己内酯的熔点相关,熔点越低,形变恢复温度也越低.其次,形变恢复比率和交联度有关,必须达到一定的交联度才能使拉伸形变完全恢复.这说明交联网络的形成对聚合物的形状记忆效应是至关重要的.此外,结合图 9 ~ 11 可以看出,交联度较大的样品其 $R(t)$ - T 曲线比较陡峭,这说明交联网络密度大的聚己内酯的热收缩速度比较快.

Table 3 The recovered temperature (T_r) and the final recovering ratio (R_f) of the studied samples

Samples	Gel Fraction (%)	T_r (°C)	Crystal melting point (DSC) (°C)	R_f (%)
H4-200	0.5	—	56.01	5
H4-300	15.4	52	54.84	100
H5-200	17.5	55	57.04	100
H5-300	30.9	54	54.69	100
H7-100	8.5	55	—	99
H7-200	27.9	54	56.74	100
H7-300	36.6	53	55.97	100

总之,聚己内酯的辐射效应显著,辐射作用使 PCL 的强度和断裂伸长率下降.剂量较高时,可形成交联结构,且分子量越高,交联度越大.辐射使 PCL 的结晶熔点下降,结晶度则有所升高.辐射交联后的 PCL 的弹性模量有所提高,且在其熔点以上表现出高弹态.在高弹态对 PCL 进行拉伸,然后冷却到室温冻结其形变,当再加热到其熔点以上时,形变可完全恢复.

REFERENCES

1 He Aijun (贺爱军). New Chemical Materials (化工新型材料), 2002, 30(3): 1 ~ 6
2 Li Fengkui (李凤奎), Zhang Xian (张贤), Hou Jianan (侯建安), Zhu Wei (祝巍), Xu Mao (徐懋). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1996, (4): 462 ~ 467
3 Ota S. Radiation Physics Chemistry, 1981, 18(1-2): 81 ~ 87
4 Pitt C G, Chasalow F I, Hibionada Y M, Klimas D M, Schindler A. J of Appl Polym Sci, 1981, 26: 3779 ~ 3787
5 Li F K, Zhang X, Zhu W, Xu M. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1063 ~ 1070
6 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. London: Pergamon Press, 1960. 134 ~ 158

- 7 Wu Jilan (吴季兰), Qi Shengchu (戚生初). Radiation Chemistry (辐射化学). 1st Edition. Beijing (北京): Nuclear Energy Press (原子能出版社), 1993. 260 ~ 261
- 8 Song Chunlei (宋春雷), Jiang Bingzheng (姜炳政). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (5): 691 ~ 693
- 9 Deng Pengyang (邓鹏扬), Zhong Xiaoguang (钟晓光), Sun Jiazhen (孙家珍). Journal of Radiation Research and Radiation Processing (辐射研究与辐射工艺学报), 1999, 17(1): 1 ~ 6
- 10 Jiang Shichun, Ji Xiangling, An Lijia, Jiang Bingzheng. Polymer, 2001, 42: 3901 ~ 3907
- 11 Xu M, Li F K. Chinese J Polym Sci, 1999, (3): 203 ~ 207

RADIATION EFFECTS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE)

ZHU Guangming¹, LIANG Guozheng¹, XU Qianrong², YU Qiuxia¹

(¹ Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(² Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

Abstract Poly(ϵ -caprolactone)s (PCLs) with different molecular weight were cross-linked by γ -radiation. The radiation crosslinking feature was examined by Soxhlet extractor with toluene and analyzed by using the Charlesby-Pinner equation. The crosslinking degree is related to molecular weight and radiation dose, and the relation between the sol fraction and the radiation dose follows the Charlesby-Pinner equation. Radiation may cause a drop of tensile strength and elongation for all the samples. The DSC diagrams demonstrated that radiation caused an increase of crystallinity and a decrease of melting temperature of PCL crystals. The DMA analysis indicated that radiation crosslinking raised heat deformation temperature of PCL and caused a rubbery state after the melting of PCL crystals. The shape memory results indicated that only those specimens that had a sufficiently high cross-linking degree (gel content is higher than about 15%) were able to show the typical shape memory effect, a large recoverable strain and a high final recovery rate. The response temperature of the recovery effect (about 55°C) was related to the melting point of the samples. The PCL shape memory polymer was characterized by its low recovery temperature and large recovery deformation.

Key words Polycaprolactone, Radiation cross-linking, Shape-memory behavior