

## 聚己内酯/聚酯丙烯酸酯共混物的辐射交联 及其形状记忆行为

朱光明\*\* 梁国正 费敬银 马晓燕 张龙彬

(西北工业大学应用化学系 西安 710072)

**摘 要** 研究了聚酯丙烯酸酯(PEA)类多官能团物质与聚己内酯(PCL)共混物的辐射交联效应.分别考察了多官能团 PEA 的用量、官能团数目、辐射交联剂量等因素对聚己内酯的辐射交联规律、动态力学性能、形状记忆行为等性能的影响.结果表明,PCL/PEA 共混物的辐射交联规律不再遵从 Charlesby-Pinner 关系式,而是符合陈欣方-刘克静-唐敖庆关系式.多官能团 PEA 的加入可以显著提高 PCL 辐射交联的效率;相同剂量时,官能团数目越多、用量越大的样品,生成的凝胶含量越多,强化辐射交联效应越大.DMA 分析表明,PCL 强化辐照交联后的弹性模量和耐热性能显著提高.强化交联 PCL 在其熔点以上都呈现出高弹态平台,可以实现形状记忆.且交联度较高,形状记忆恢复速率较快.

**关键词** 聚己内酯, 辐射交联, 多官能团物质, 聚酯丙烯酸酯, 形状记忆行为

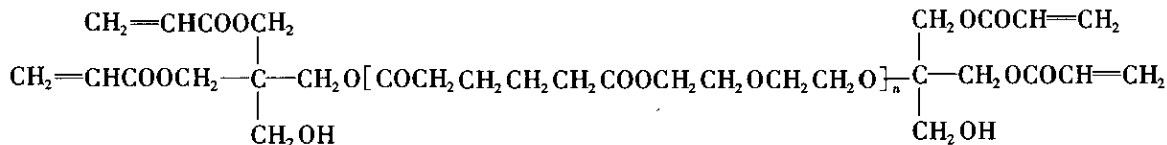
聚己内酯是一种新型可生物降解性高分子材料,在泥土中会缓慢降解,但在空气中存放一年观察不到降解,可用作农膜、包装材料等,是最有可能工业化大批量生产使用的降解性材料之一<sup>[1]</sup>.聚己内酯也具有良好的生物相容性,可被动物体代谢,因此在生物医学工程领域也具有十分重要的应用价值,如药物的控制释放、组织工程骨架及骨科固定材料等<sup>[2-4]</sup>.但 PCL 的一个严重缺陷是它的熔点较低,只有 60℃左右,因此,耐热变形性非常差,再加上价格方面的因素,就限制了它的推广和应用.作者曾尝试通过辐射交联技术来提高 PCL 的耐热性、强度、尺寸稳定性等性能<sup>[5]</sup>.尽管聚己内酯经辐射处理后获得了一定的交联度,提高了耐热性能,但从辐射交联  $G$  值与裂解/交联的比率( $p_0/q_0$ )来看,聚己内酯的辐射交联效率是比较低的,且在较高辐射剂量时还造成聚己内酯拉伸强度与断裂伸长率的下降,为了克服这些不

足,我们采用多官能团单体或聚合物与聚己内酯进行共混,然后再进行辐射处理,希望通过强化交联来提高 PCL 辐射交联的效率并降低辐射剂量.本文研究了多官能团的聚酯丙烯酸酯和 PCL 共混后的辐射交联规律及强化辐射交联对 PCL 热性能、形状记忆性能的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

PCL, 牌号 H4, H5, H7, 重均分子量分别为 40000, 50000, 70000, 日本大塚璐(Daicel)公司产品.2,3,4 官能团的聚酯丙烯酸酯(PEA)是用季戊四醇作起始剂,按不同配比加入己二酸、二乙二醇、丙烯酸等单体合成,分子量在 700~1200 之间,结构如下图,  $n = 2 \sim 5$ .由天津天骄化工有限公司生产.



之所以选择这种多官能团聚酯丙烯酸酯作为交联剂,除了其分子中含有双键外,还考虑到它和聚己内酯具有良好的相容性,因为按照相似相容

原理,这些分子的结构和聚己内酯的分子结构具有许多相似之处.

\* 2004-02-09 收稿,2004-03-23 修稿; \*\* 通讯联系人

## 1.2 样品的制备

先将 PCL 与各种多官能团物质配制成 1:20 (mol) 的母料, 然后再按一定的配比, 在 70℃ 的双辊炼塑机上, 塑炼 10~15 min, 下片; 在不锈钢模具中热压成 2 mm 厚的试片。

## 1.3 辐射处理

将样品封装在塑料袋中, 在限量空气的条件下用  $\gamma$  射线辐照. 辐照源为 Co-60 板源, 剂量率  $4 \times 10^3$  Gy/h.

## 1.4 红外分析

用细锉刀挫下微量样品, 用溴化钾压片法扫描红外透过曲线. 所用仪器为北京第二光学仪器厂产 WQF-310 傅里叶变换红外光谱仪。

## 1.5 性能测试

**1.5.1 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℃ 烘干 24 h. 待冷至室温后称重, 得凝胶含量  $Gel\% = \text{凝胶重}/\text{原试样重} \times 100\%$ 。

**1.5.2 动态力学分析 (DMA)** 用美国 TA Instrument, 2980 型动态热机械分析仪测试强化辐射交联 PCL 样品的弹性模量随温度的变化情况. 样品尺寸为 20 mm  $\times$  8 mm  $\times$  2 mm. 升温速度 2 K/min, 频率 10 Hz。

**1.5.3 形状记忆性能<sup>[6]</sup>** 将辐照不同剂量的条状试样 (50 mm  $\times$  5 mm  $\times$  2 mm) 加热到 65℃, 待其变透明后拉伸到原长的 2 倍 (形变  $\epsilon_1$ ), 在外力存在下冷却到室温, 由于 PCL 的结晶, 拉伸形变被冻结, 冻结的形变量为  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$  与  $\epsilon_1$  的比 ( $\epsilon_0/\epsilon_1$ ) 定义为形变固定率  $R_f\%$ . 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 K 记录一次恢复的形变量 ( $\epsilon_t$ ),  $\epsilon_t/\epsilon_0$  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 ( $T_r$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同分子量的 PCL 与多官能团 PEA 共混后的辐射交联特性

PCL-H4、PCL-H5、PCL-H7 添加 2 mol% 三官能团聚酯丙烯酸酯 (PEA3) 交联助剂时的凝胶含量与辐射剂量的关系示于图 1、图 2、图 3 中. 由图 1 至 3 可以看出, 添加多官能团 PEA 后的 PCL 和未

加多官能团 PEA 的 PCL 相比, 在辐射相同剂量时的凝胶含量明显增加, 这说明含有双键的交联助剂对辐射交联具有明显的促进作用。

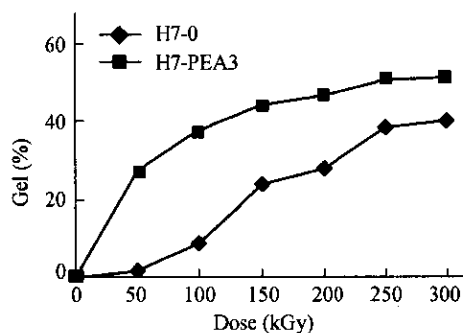


Fig. 1 The relationship between gel fraction and radiation dose for H7-PEA3

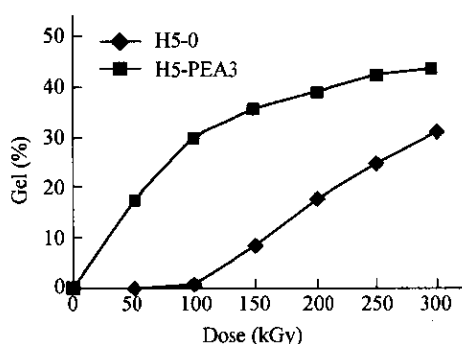


Fig. 2 The relationship between gel fraction and radiation dose for H5-PEA3

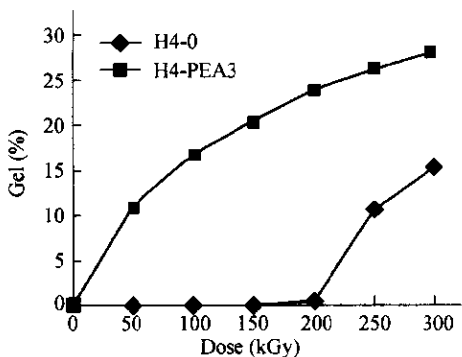


Fig. 3 The relationship between gel fraction and radiation dose for H4-PEA3

用 Charlesby-Pinner 方程<sup>[7]</sup>  $(S + S^{1/2}) D = (p_0/q_0) D + 1/(q_0 \mu_1)$  来处理这些结果后, 所得到的溶胶分数  $S + S^{1/2}$  与辐射剂量的倒数  $1/D$  的关系曲线示于图 4. 从图 4 可以看出, 添加多官能团 PEA 后的 PCL 的辐射交联规律和 Charlesby-Pinner 方程的偏差较大, 这说明在多官能团 PEA 存在的条件下, PCL 的辐射交联不符合无规交联规律. 其

原因是,无辐射交联规律是在假定聚合物的分子量分布呈正态分布的条件下推导出来的,在添加多官能团 PEA 的情况下,由于多官能团 PEA 低聚物的存在,使被辐照体系的初始分子量分布变宽,所以产生偏差<sup>[8]</sup>.从图中还可以看出,H7-PEA 的偏差更大,这也是由于 H7 的分子量最大,加入低分子量的 PEA 后的初始分子量分布更宽,因此,偏差更大.相反,H4 的分子量较低,偏差也较小. $S + S^{1/2}$  与  $1/D$  的关系曲线向  $1/D$  轴弯曲的事实也说明(1)添加多官能团 PEA 后样品的辐射裂解倾向(生成溶胶)要比未加多官能团 PEA 时低,也即辐射交联的倾向提高了.(2)辐射交联的效率随辐射剂量的增加而降低.

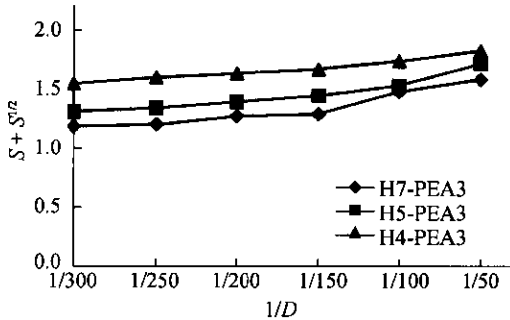


Fig. 4 The relationship between  $S + S^{1/2}$  and  $1/D$  for PCL-PEA

若用陈欣方-刘克静-唐敖庆公式<sup>[9]</sup>

$$D(S + S^{1/2}) = 1/q'_0 \mu_1 + (\alpha_0/q'_0) D^{1/2}$$

来处理,则得到比较好的线性关系,如图 5.其中  $D$  为辐射剂量, $S$  为溶胶含量, $q'_0$  为反映体系交联效率的常数,它的含义是指单位剂量对交联密度的贡献, $\mu_1$  为数均聚合度, $\alpha_0$  为常数.因为陈-刘-唐方程适合于分子链比较柔顺的结晶性高分子<sup>[8]</sup>,而 PCL 与 PEA 共混后,相当于对 PCL 进行了增塑,使 PCL 分子链的柔顺性提高,所以符合性较好.

由 Charlesby-Pinner 公式处理未加多官能团 PEA 时的凝胶含量数据,从直线的截距可求得  $1/(q_0 \mu_1)$  值<sup>[5]</sup>.由图 5 的直线截距可求得添加多官能团 PEA 后的  $1/(q'_0 \mu_1)$  值,若假定添加多官能团 PEA 后,对 PCL 的聚合度不产生影响(即  $\mu_1$  不变),那么,由  $1/(q_0 \mu_1)$  与  $1/(q'_0 \mu_1)$  的比值可以求得  $q'_0/q_0$ ,这些数值一并列于表 1.

因为  $q_0$  的物理意义是指单位剂量所生成交联单元的几率,所以  $q'_0/q_0$  的比值反映了添加多

官能团 PEA 后的强化辐射交联效率.从表 1 的数据可以得到如下结论,多官能团物质的加入可以显著提高 PCL 辐射交联的效率;而且对低分子量 PCL 的敏化效果更加明显.如数均分子量为 40000 的 PCL-H4 加入 2 mol% 三官能团 PEA 体系的  $q'_0$  与未加多官能团物质的 PCL-H4 的  $q_0$  之比值  $q'_0/q_0$  等于 13.44,就是说加入 2 mol% 三官能团 PEA 的 PCL-H4 体系与未加多官能团 PEA 的 H4 体系相比,交联效率提高了 13.44 倍.加入相同分数的 PCL-H5(分子量为 50000),交联效率提高了近 5 倍,而对 PCL-H7(分子量为 70000)体系,交联效率仅提高 1.74 倍.

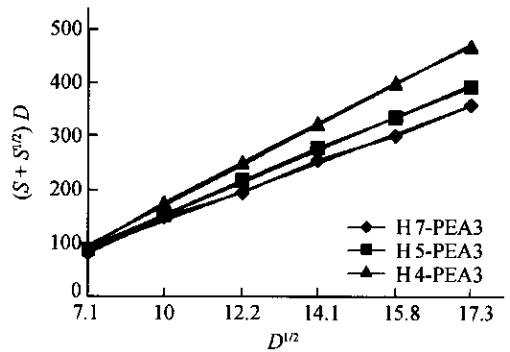


Fig. 5 The relationship between  $(S + S^{1/2})D$  and  $1/D$  for PCL-PEA blends

Table 1 The enhancing effect of polyfunctional polyester acrylate on radiation crosslinking

Samples	$M_w$	$1/(q_0 \mu_1)$	$1/(q'_0 \mu_1)$	$q'_0/q_0$
H4-PEA			21.80	13.44
H4	40000	292.95		
H5-PEA			29.53	4.94
H5	50000	145.86		
H7-PEA			32.13	1.74
H7	70000	55.48		

## 2.2 不同官能度的 PEA 对 PCL 辐射交联的影响

为了探索强化交联的规律,我们分别研究了含有 2、3、4 个官能团的 PEA(添加量都为 2mol%) 对 PCL 强化交联的情况,其结果如图 6 所示.

从图中可以看出,相同辐射剂量时,官能团数目越多的样品,生成的凝胶含量越多,强化辐射交联效应越大.从曲线的趋势来看,辐射剂量较低时凝胶含量增加快,300 kGy 以后增加缓慢.这可能是由于开始时,多官能团物质的消耗比较快,当多官能团物质消耗完后,辐射交联的速率变缓.这也间接说明,多官能团单体直接参与了辐射交联反应.

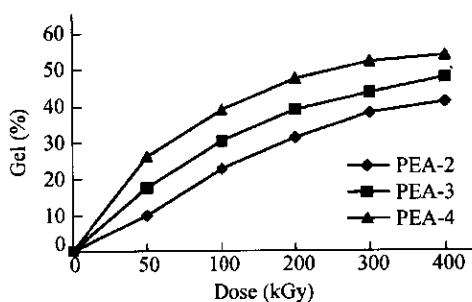


Fig. 6 The effects of different PEA on radiation crosslinking for PCL

### 2.3 多官能团 PEA 用量对 PCL 辐射交联的影响

我们还研究了不同交联助剂用量对 PCL 辐射交联的影响. 图 7 是添加不同摩尔分数 (mol%) 三官能团聚酯丙烯酸酯 (PEA-3) 与 PCL 共混物的凝胶含量随辐射剂量的变化曲线. 从图 7 可以看出, 在相同辐射剂量时, 所用交联助剂的比例越高, 聚己内酯的凝胶含量越高; 这也表明由交联助剂提供的不饱和双键的数目越多, 辐射交联效应越大; 也间接说明了交联助剂实际参与了交联反应. 另外, 凝胶含量随辐射交联增加的趋势, 在低剂量时, 增加幅度大, 高剂量时, 增加幅度小. 这说明双键对射线更加敏感, 在低剂量时由双键所引起的交联对凝胶含量的贡献大<sup>[10,11]</sup>.

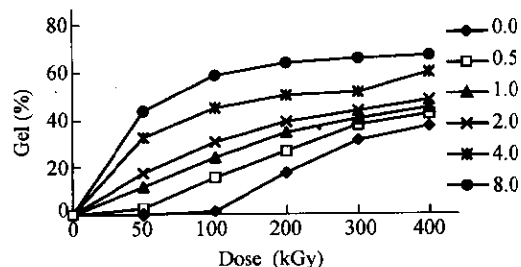


Fig. 7 The effects of PEA3 content (in mol%) on radiation crosslinking of PCL-H5

图 8 是含 2 mol% PEA-3 样品不同辐射剂量时的红外光谱图, 其中  $1663\text{ cm}^{-1}$  处的吸收是双键的伸缩振动特征吸收峰, 可以看出, 在 100 kGy 时,  $1663\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰已基本消失, 说明双键已反应完.

### 2.4 PCL 强化辐射交联后的动态力学性能及形状记忆行为

图 9 是添加不同份数三官能团 PEA 的 PCL-H5 的弹性模量随温度的变化曲线.

图中 T8-100 的含义是, T 代表三官能团, 8 代表该样品中添加 8 mol% 的三官能团 PEA, -100 代

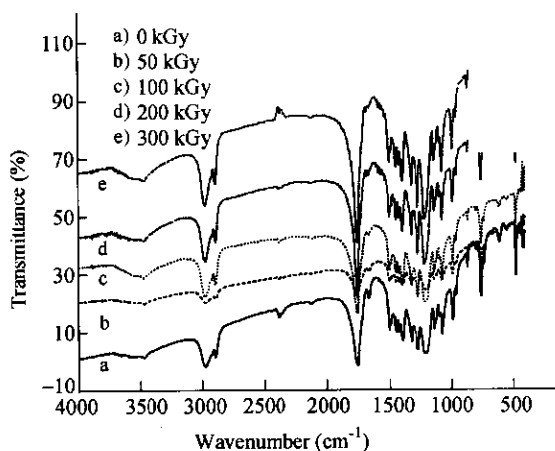


Fig. 8 The IR spectra of 2 mol% PEA3/PCL blend

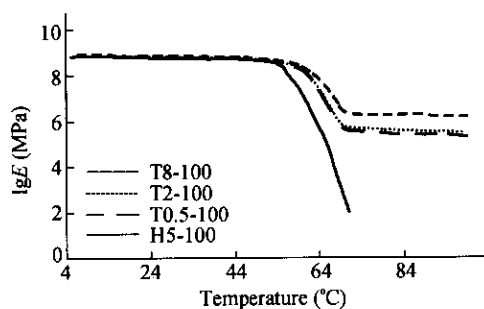


Fig. 9 The relationship between Young's modulus and temperature for PCL-H5s with different PEA content

表该样品辐照了 100 kGy, H5 代表分子量为 50000 的 PCL, 以下含义相同.

从图 9 可以看出, 随着 PCL 中多官能团 PEA 用量的增加, 其弹性模量升高. 这主要是由于在辐照相同剂量时, 多官能团 PEA 用量越多, 其交联度越大所决定的. 根据橡胶的弹性理论, 可知弹性模量<sup>[12]</sup>

$$E = 3\rho RT/M_c \quad (1)$$

其中,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $\rho$  为聚合物的密度,  $M_c$  为交联点之间的数均分子量. 交联度越大, 交联点之间的数均分子量  $M_c$  越小, 自然使得弹性模量  $E$  越大.

此外, 还可以看到, 弹性模量在 PCL 的熔点温度以前, 随温度的变化比较平缓, 在熔点附近急剧下降 3~4 个数量级, 这主要是由于 PCL 中结晶部分的融化造成的. 其中, 未交联的 H5 样品在  $53^\circ\text{C}$  左右已失去强度, 而交联的样品在 PCL 的熔点以上温度仍保有一定的强度.

辐射剂量对强化交联的 PCL 的弹性模量的影响如图 10 所示. 其结果和交联剂量对模量的

影响类似,随辐射剂量的升高,交联度增大,弹性模量升高.因为交联点间的分子量<sup>[13]</sup>

$$M_c = W/q = W/q_0 D = 0.48 \times 10^7 / G_c D \quad (2)$$

其中,  $W$  为主链单元的分子量,  $q$  为每个单元发生交联的几率,  $q_0$  为单位剂量所引起交联的几率,  $D$  为吸收剂量(kGy).  $G_c$  为交联反应的辐射化学产额,即单位剂量所引起交联化学反应的摩尔数.将式(2)代入式(1)可得

$$E = 6.25 \times 10^{-7} \rho RT G_c D \quad (3)$$

因为  $G_c$  值基本是由聚合物的化学结构所决定的量,由此可以看出,弹性模量和辐射剂量也呈正比的关系,即可对辐射交联的聚合物,剂量越高,弹性模量越大,这种关系从图 10 也得到了证实.

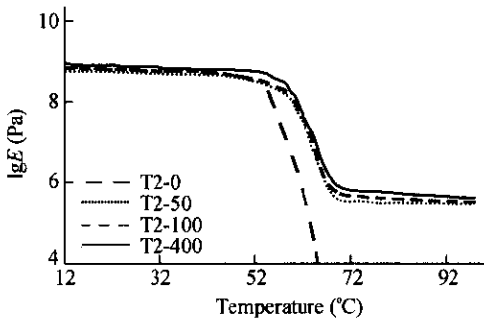


Fig. 10 The effect of radiation dose on Yong's modulus of enhancing crosslinked PCL-H5

添加 2 mol% 三官能团 PEA, 分别辐照 50、100、400 kGy 的 H5 样品的形状记忆特性如图 11 所示.一些相关的形状记忆参数列于表 2 中.从图 11 和表 2 中可以看出,加入多官能团 PEA 的样品在辐射交联后加热到其熔点以上进行拉伸,然后冻结其形变,当再次加热时,形变均可完全恢复.形变的恢复温度和聚合物的熔点相关,由于辐射较高剂量时,对聚合物的结晶造成损伤,使其结晶熔点有所降低,所以,辐射 100 kGy、400 kGy 样品的形状记忆温度比 50 kGy 样品的形状记忆温度低.另外,从图中还可看出,交联度大的样品的形变恢复曲线陡峭,这也说明,交联度越大,形变恢复速率越快.

多官能团 PEA 用量对 PCL 辐射交联后的形状记忆效应的影响如图 12 和表 3 所示.其结果和辐射剂量对强化交联 PCL 形状记忆效应的影响规律相似.在相同剂量条件下,随着多官能团 PEA 用量的增加,交联度越大,形变恢复速率越快.添加 2 mol% 以上三官能团 PEA 的样品,在辐照 100 kGy 时,交联度都大于 20%,形变均可完全恢复.

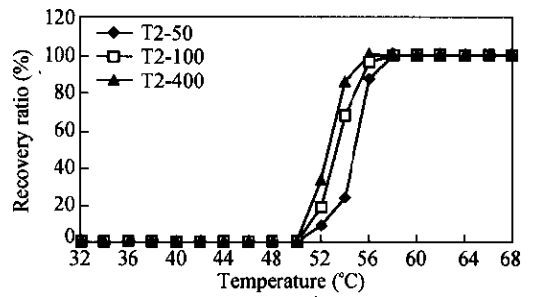


Fig. 11 The effects of dose on shape recovery behaviors of sensitizing crosslinked PCL

Table 2 The effects of radiation dose on shape memory parameters of sensitizing crosslinked PCL

Samples	Gel (%)	$T_r$ (°C)	Melting point (°C)	$R_f$ (%)	$R_m$ (%)
T2-0	0	-	58.3	100	0
T2-50	17.6	55	58.0	100	100
T2-100	30.3	54	55.4	100	100
T2-400	47.9	52.5	54.6	100	100

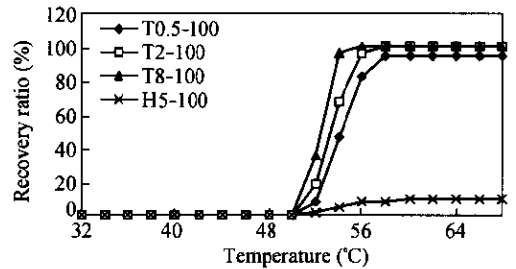


Fig. 12 The effects of PEA content on shape recovery behaviors of sensitizing crosslinked PCL

Table 3 The effects of PEA content on shape memory behaviors of sensitizing crosslinked PCL

Samples	Gel (%)	$T_r$ (°C)	Melting point (°C)	$R_f$ (%)	$R_m$ (%)
H5-100	1	54	56.0	100	8
T0.5-100	15.7	54	55.7	100	95
T2-100	30.3	54	55.4	100	100
T8-100	58.7	52.5	54.7	100	100

综上所述,含有多个双键官能团的聚酯丙烯酸酯对 PCL 的辐射交联具有明显的促进作用,其中官能团的数目越多,用量越大,PCL 辐射交联所生成的凝胶含量越多.聚己内酯的强化辐射交联规律不遵从 Charlesby-Pinner 方程,用陈欣方-刘克静-唐敖庆关系式来处理可得到很好的线性关系.从  $q_0'/q_0$  的比值可以看出,多官能团物质的加入使 PCL 的辐射交联效率显著提高,而且对较低分

子量的聚合物的敏化效果更加明显.这种强化交联效应主要是由于双键官能团打开直接参与了架桥反应产生的.PCL 强化辐射交联后的耐热性能显著提高,在其结晶熔点以上温度时仍保有一定

的强度和模量.强化交联 PCL 在其熔点以上都呈现出高弹态平台,进行拉伸并冻结形变后,可以实现形状记忆.且交联度越大,形状记忆恢复速率越快.

## REFERENCES

- 1 Ge Jinjie(戈进杰). Biodegradable Polymers(生物降解性高分子材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 3 ~ 16
- 2 Pitt C G. Poly- $\epsilon$ -caprolactone and its copolymers. In: Chasin M, Langer R, eds. Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems. New York: Marcel Dekker Inc., 1990. 71 ~ 119
- 3 Barralet J E, Wallace L L, Strain A J. Tissue Engineering, 2003, 9 (5): 1037 ~ 1045
- 4 Kweon H, Yoo M K, Park I K, Kim T H, Lee H C, Lee H S, Oh J S, Akaiki T, Cho C S. Biomaterials, 2003, 24 (5): 801 ~ 808
- 5 Zhu Guangming(朱光明), Liang Guozheng(梁国正), Xu Qianrong(徐前永), Yu Qixia(於秋霞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 667 ~ 672
- 6 Li F K, Zhang X, Xu M. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1063 ~ 1070
- 7 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. London: Pergamon Press, 1960. 134 ~ 158
- 8 Chen Xinfang(陈欣方), Liu Kejing(刘克静), Tang Aoqing(唐敖庆). Journal of Jilin University(吉林大学学报), 1977, (4): 39 ~ 42
- 9 Zhang Zhicheng(张志成), Ge Xuewu(葛学武), Zhang Manwei(张曼维). Radiation Chemistry of Polymers(高分子辐射化学). Hefei(合肥): Press of University of Science and Technology of China(中国科学技术大学出版社), 2000. 121 ~ 123
- 10 Bowmer T N, Davis D D, Kwei T K, Vroom W I. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26: 3669 ~ 3688
- 11 Xu Yuncai(许云才), Mao Xingen(毛欣根). Journal of Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报), 1991, 12 (3): 154 ~ 159
- 12 Cowie J M G. Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials. 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1991. 314 ~ 316
- 13 Ha Hongfei(哈鸿飞), Wu Jilan(吴季兰). Radiation Chemistry of Polymers(高分子辐射化学). Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 2002. 88 ~ 89

## RADIATION CROSSLINKING AND SHAPE-MEMORY BEHAVIOR OF BLENDS OF POLY( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) AND POLYFUNCTIONAL POLYESTER ACRYLATE

ZHU Guangming, LIANG Guozheng, FEI Jingyin, MA Xiaoyan, ZHANG Longbin

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** The radiation crosslinking and shape-memory behavior of the blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL) and polyfunctional polyester acrylate (PEA) were studied. The influences of the usage of PEA, the number of functional group and radiation dose on radiation crosslinking, dynamic mechanical properties and shape memory behaviors of PCL were investigated. It was concluded that radiation crosslinking of PCL/PEA blends didn't follow the classic Charlesby-Pinner equation, but was in agreement with Chen-Liu-Tang relation. The efficiency of radiation crosslinking of PCL could be distinctively improved by using polyfunctional PEA. The more the usage and the functional group number, the more the gel content and the more distinctive the radiation crosslinking effects. This also indicated that the polyfunctional PEA directly participated in the crosslinking reaction. The DMA analysis indicated that enhanced radiation cross-linking raised the heat deformation temperature of PCL and presented a higher and wider rubbery state plateau, whereas rendered more enough strength at temperatures above the melting point of PCL and provided enough force to recover more strain than in the case of pure PCL. The shape memory results revealed that the well crosslinked PCL presented 100% strain recovery with quick recovery rate.

**Key words** Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Polyester acrylate, PCL/PEA Blends, Radiation cross-linking, Shape memory behavior