

PCL/PMVS共混物的辐射交联行为与性能

朱光明¹ 王业玺² 吕玲¹ 梁国正¹

1. 西北工业大学应用化学系 西安 710072
2. 河南油田资产经营部 南阳 473132

摘要 测量了 PCL/PMVS 共混物的凝胶含量、力学性能和形状记忆行为,研究了聚己内酯 (PCL) 与甲基乙烯基硅橡胶 (PMVS) 共混物的辐射交联行为。研究表明, PCL/PMVS 共混物的辐射交联符合 Charlesby-Pinner 关系式,且 PMVS 对 PCL 的辐射交联有促进作用。随着共混物中硅橡胶用量的增加,凝胶化剂量降低,裂解与交联几率的比值 p_0/q_0 比值变小,辐射交联效率提高。共混物的拉伸强度和断裂伸长率随着辐射剂量的增加而下降,但下降的幅度比纯 PCL-H5 要小。在低温辐射交联 PCL/PMVS 共混物的弹性模量随着硅橡胶含量的增加而下降,在高温随着硅橡胶含量的增加而升高。适度交联的 PCL/PMVS 共混物具有较高的形状记忆特性,形变恢复率大于 95%。

关键词 高分子材料, 聚己内酯 (PCL), 甲基乙烯基硅橡胶 (PMVS), 共混物, 辐射交联, 形状记忆

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2006)03-0272-05

Properties of radiation crosslinked PCL/PMVS blends

ZHU Guangming^{1*} WANG Yexi² LU Ling¹ LIANG Guozheng¹

1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

2. Department of Capital Management, Henan Oil Field, Nanyang, 473132

Manuscript received June 13, 2005, in revised form April 13, 2006.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)88474156, E-mail: nwpuzgm@vip.sina.com

ABSTRACT The performance of radiation crosslinked blends of polycaprolactone(PCL) and polymethylvinylsiloxane (PMVS) was investigated. The results showed that PMVS played a promoting role in radiation crosslinking reaction. As the usage of PMVS increased, the gelation dose and the ratio of degradation to cross-linking (p_0/q_0) decreased, these demonstrated that the efficiency of radiation crosslinking of PCL was boosted. The elastic modulus of radiation crosslinked PCL/PMVS blends decreased with the increase of PMVS under the melting point temperature of PCL, and increased with the increase of PMVS above the melting point temperature of PCL. The properly crosslinked PCL/PMVS blends has good shape memory effects and the ratios of deformation recovery (>95%).

KEY WORDS polymer materials, polycaprolactone(PCL), polymethylvinylsiloxane(PMVS), blends, radiation cross-linking, shape-memory effects

聚己内酯是一种具有良好的生物相容性和生物降解性的新型高分子材料,但其熔点只有 60℃左右,耐热性能很差。辐射交联是改善聚合物的热变形性能的有效手段之一,且辐射交联的 PCL 还表现出宝贵的形状记忆效应^[1]。这种具有形状记忆特性的 PCL 在生物医学工程、组织工程等领域有重要用途^[2~5]。但是, PCL 对辐射比较敏感,辐射裂解倾向比辐射交联倾向大 ($p_0/q_0 > 1$)。尽管加入多官能团单体提高了

辐射交联效率,但在剂量较高时,仍造成聚己内酯的强度与韧性的下降^[6]。甲基乙烯基硅橡胶的使用温度为 -80℃~250℃,辐照稳定性也非常好,主要发生交联反应;硅橡胶的生物相容性也很好,且无毒无味,在人工器官、医疗器械等方面有成功的应用^[7]。甲基乙烯基硅橡胶的分子链上含有一定量的乙烯基,是分子中的活性部位,很容易被射线打开而引发交联反应^[8]。如果将甲基乙烯基硅橡胶与聚己内酯共混,既能改善聚己内酯的耐热性能,也能提高其辐射交联效率与辐射稳定性。为此,本文研究甲基乙烯基硅橡胶和聚己内酯共混物的辐射交联特性及其力学性能和形状记忆性能。

表 1 PCL/PMVS 共混物的配比
Table 1 Compositions of PCL/PMVS blends

Sample number	H5	SR-2.5	SR-5	SR-10	SR-15	SR-20	SR-30	SR-40	SR-50
PMVS%/in wt.	0	2.4	4.8	9.1	13.0	16.7	23.1	28.6	33.3

1 实验方法

1.1 样品的制备

实验用原材料有: PCL-H5(重均分子量 50000), 甲基乙烯基硅橡胶 (PMVS, 牌号 HG110-2), 分子量 55~60 万, 乙烯基含量 0.2~0.3(mol)%. 先将甲基乙烯基硅橡胶在双辊炼塑机上塑炼 10 min, 然后按表 1 中的配比与 PCL 进行共混, 在 70 °C 混炼 10~15 min, 放置 24 h 后再返炼 5~10 min, 然后在不锈钢模具中热压成 2 mm 厚的试片.

将试片样品封装在塑料袋中, 在限量空气的条件下用 γ 射线辐照. 辐照源为 ^{60}Co 板源, 剂量率 $3.2 \times 10^3 \text{ Gy/h}$.

1.2 性能测试

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.

使用深圳新三思 CMT6303 电子万能试验机按国家标准 GB1039-92 和 GB1040-92 测试力学性能, 拉伸速度 100 mm/min.

使用美国 2910 型 MDSC 进行 DSC 分析, 样品的用量 10~12 mg, 将样品以 10 °C/min 升温到 80 °C, 恒温 5 min, 消除热历史的影响. 然后, 以相同速度扫描 80~-120 °C 降温过程的 DSC 曲线.

用美国 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×8 mm×2 mm. 升温速度 2 °C/min, 频率 10 Hz.

在测量形状记忆性能 [9] 时, 将辐照不同剂量的条状试样 (200 mm×5 mm×2 mm) 加热到 65 °C, 待其变透明后拉伸到原长的 2 倍 (形变 E_1), 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 E_0 . E_0/E_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 °C/min 的升温速度加热, 每隔 2 °C 记录一次恢复的形变量 (E_t), E_t/E_0 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 PMVS 与 PCL 的共混特性

从图 1 可见, 在 PMVS 含量较低时, PCL 与 PMVS 的结晶峰为单峰, 说明混合性较好; 当 PMVS 的含量为 33.3% 时, 出现两个结晶峰, 32 °C 左右的放热峰为 PCL 的结晶峰, -76 °C 左右的放热峰为 PMVS 的结晶峰; 这个结果说明, PMVS 含量高时, PCL 与 PMVS 混合性较差, 呈两相结构.

PMVS 的分子含有极性的硅氧键和非极性的甲基等基团, 聚己内酯分子也含有极性的酯键与非极性的亚甲基. PMVS 与聚己内酯的分子结构特性有一定的相似性, 应该具有较好的相容性. 但是只有在 PMVS 的含量较低 (小于 20%) 时, 混炼效果比较好, 混合物均匀一致, 没有分层现象; 当 PMVS 的含量超过 20% 时, 共混物的表面有分层, 起包和发粘. 放置 7 d 后, 再返炼 20 min, 仍无明显的改善, 说明 PMVS 与聚己内酯在高配比时共混性不好.

2.2 PMVS 对 PCL 辐射交联的影响

图 2 表明, 随着辐射剂量的增加, 共混物的凝胶含量增加. 辐射剂量较低 (小于 150 kGy) 比较高时凝胶含量增加得快, 这可能是由于 PMVS 分子中的乙烯基对辐射比较敏感. 在低剂量时乙烯基可被射线打开参与交联反应, 所以凝胶含量的增加比较快, 在高

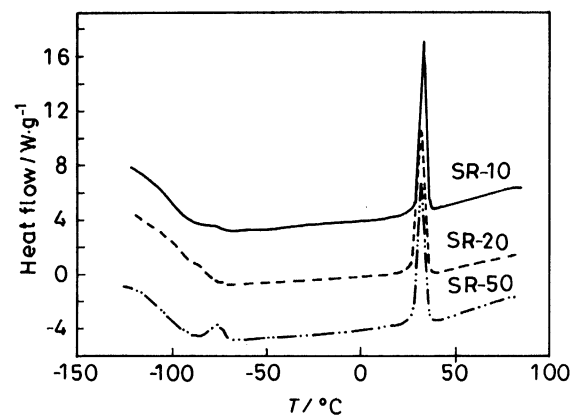


图 1 不同组成 PCL/PMVS 共混物的 DSC 扫描曲线
Fig.1 DSC scanning curves of PCL/PMVS blends with different compositions (cooling process)

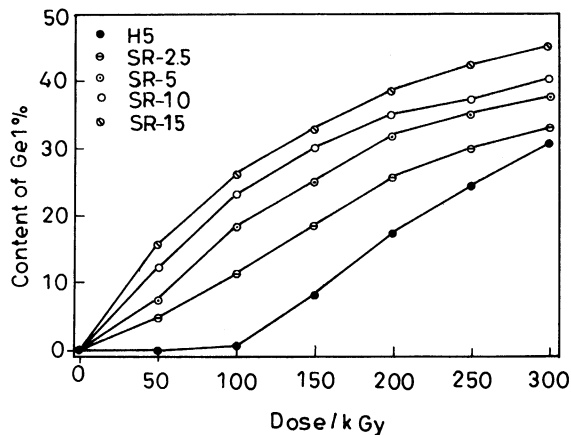


图2 PCL/PMVS 共混物的凝胶含量与辐射剂量的关系

Fig.2 Relationship between gel content of PCL/PMVS blends and dose

剂量时 PMVS 分子中的甲基和聚己内酯分子中的亚甲基之间的交联反应, 凝胶含量的增加比较缓慢. 在同一辐射剂量时, 加入 PMVS 量越多的样品, 其生成凝胶含量越高. 例如在辐照 150 kGy 时, 纯 PCL 的凝胶含量只有 8.3%, 而加入 2.4%、4.8%、9.1%、13%PMVS 的 PCL 样品的凝胶含量分别为 11.3%、18.5%、23.3% 和 26.2%. 这说明 PMVS 的辐射交联效率比聚己内酯高, 对聚己内酯的辐射交联有促进作用.

用 Charlesby-Pinner 公式 $S + S^{1/2} = p_0/q_0 + 1/(q_0\mu_1 D)$ 处理数据^[10], 得到 $S + S^{1/2}$ 与 $1/D$ 的关系 (图 3), 其中 S 为溶胶含量 ($\text{Sol}\% = 1 - \text{Gel}\%$), D 为辐射剂量 (kGy), p_0 和 q_0 分别为反映聚合物体系辐射降解及辐射交联敏感性的常数, μ_1 为数均聚合度. 可以看出, H5 和 SR-2.5 样品的 $S + S^{1/2}$ 与 $1/D$ 基本上呈线性相关; PMVS 含量较高时, 数据点向下偏离直线. 但是在高剂量范围, $S + S^{1/2}$ 与 $1/D$ 仍呈线性. 其原因可能是在低剂量时 PMVS 分子中的乙烯基很快地参与交联反应, 使共混物的辐射交联偏离了 Charlesby-Pinner 方程. 在高剂量时, 乙烯基消耗完后, 主要是聚合物主链的随机自由基反应, 共混物的辐射交联仍符合无规交联规律. 将拟合的直线外推到 $S + S^{1/2} = 2$, 可以得到不同配比样品辐射交联的凝胶化剂量, 由直线的截距可以得到裂解与交联几率 p_0/q_0 (表 2).

由表 2 可以看出, 样品的 PMVS 含量越高, 其凝胶化剂量越低. 含 15% PMVS 的 SR15 的凝胶化剂量只有 14 kGy, 而 PMVS 含量比较低的 SR2.5 凝胶

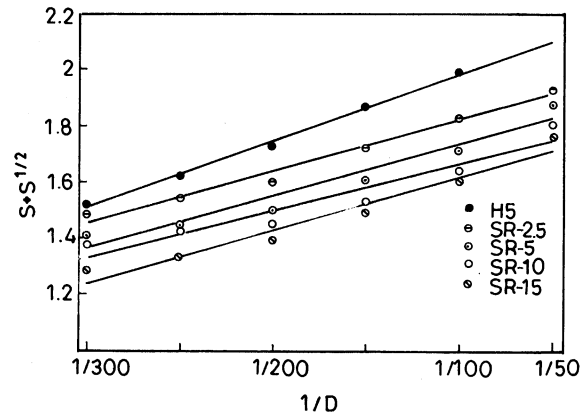


图3 PCL/PMVS 共混物的 $S + S^{1/2}$ 与 $1/D$ 的关系

Fig.3 Relationship between $S + S^{1/2}$ and $1/D$ of PCL/PMVS blends

表 2 不同组成 PCL/PMVS 共混物的辐射交联参数

Table 2 Radiation crosslinking parameters of PCL/PMVS blends with different compositions

Sample	PCL/PMVS (in mass)	Gelation dose /kGy	p_0/q_0
H5	100	91	1.389
SR-2.5	100/2.5	62	1.359
SR-5	100/5	43	1.268
SR-10	100/10	18	1.243
SR-15	100/15	14	1.144

化剂量为 62 kGy. 这说明, PCL/PMVS 共混物比纯聚己内酯要容易交联. 从裂解与交联几率的比值也可得到相同的结果, 低 PMVS 含量共混物的 p_0/q_0 比值较大, 而高 PMVS 含量的共混物的 p_0/q_0 比值较小. 这些结果说明, 随着 PMVS 含量的增加, 共混物辐射交联的优势加大, 即高 PMVS 含量的 PCL/PMVS 共混物比低 PMVS 含量的 PCL/PMVS 共混物更容易交联. 总之, PCL/PMVS 共混物的辐射交联效率比纯聚己内酯高, PMVS 对聚己内酯的辐射交联有一定的促进作用, 可以降低辐射交联的凝胶化剂量.

2.3 PMVS/PCL 共混物的力学性能

由表 3 可以看出, 在剂量 < 100 kGy 时, 共混物的拉伸强度随辐射剂量的增加有不同程度的提高, 这主要应归因于 PMVS 的交联; 在更高剂量时, 随着辐射剂量的增加, PCL/PMVS 共混物的拉伸强度开始下降, 这是 PCL 的裂解造成的. 因为共混物中 PCL 为连续相, PCL 的辐射损伤引起共混物强度的降低. 但与纯 PCL-H5 相比, 下降的幅度有所降低. 随着共

表 3 辐射剂量对 PCL/PMVS 共混物的拉伸强度和断裂伸长率的影响

Table 3 Effect of radiation dose on tensile strength and fracture elongation of PCL/PMVS blends

Dose/kGy	H5		SR-2.5		SR-5		SR-10		SR-15	
	T_s /MPa	E /%	T_s /MPa	E /%	T_s /MPa	E /%	T_s /MPa	E /%	T_s /MPa	E /%
0	20.6	507	19.0	510	17.6	496	15.7	407	12.6	324
50	20.8	127	20.4	387	20.8	323	14.8	327	10.4	367
100	21.6	26.7	21.1	254	19.6	245	16.2	227	12.7	267
150	21.0	21.3	19.7	109	18.0	110	14.6	121	11.8	178
200	16.1	6	15.9	27	13.1	45	12.7	66	9.1	107
250	13.0	3.3	12.2	15	11.0	16	10.7	33	10.8	87
300	12.9	0	10.4	5	9.3	4	9.6	15	8.4	53

混物中 PMVS 含量的增加, 共混物的拉伸强度下降, 这主要是 PMVS 的强度较差所造成的。

共混物的断裂伸长率也是随辐射剂量的增加而下降, 但与纯 PCL-H5 相比下降的幅度有明显的降低。这也说明共混物的抗辐射性能比纯 PCL 要好。其原因除与 PMVS 的韧性较好有关外, 也与 PMVS 提供乙烯基增加了交联密度有关。在辐照相同剂量 (>100 kGy) 时, 共混物的断裂伸长率随 PMVS 含量的增加而提高, 也证明了这一点。

2.4 辐射交联 PCL/PMVS 共混物的动态力学分析

图 4 表明, 在弹性模量急剧下降的转变温度 (56 °C) 之前, 随着 PCL 中 PMVS 用量的增加, 其弹性模量略有下降。其主要原因是, 在 PCL/PMVS 共混物中, PCL 为半结晶性聚合物, 在熔点以下其模量比无定型的 PMVS 的弹性模量高。尽管 PCL/PMVS 共混物中 PMVS 越多时, 共混物的凝胶含量会越大 (图 3), 交联密度较高, 有利于弹性模量的提高, 但这种影响比组分的影响小。因此, 共混物的弹性模量随

PMVS 用量的增加而下降。还可以看到, 在 PCL 的熔点温度以前, 弹性模量随着温度的变化比较平缓, 在 PCL 的熔点温度附近, 弹性模量急剧下降 3~4 个数量级, 这是 PCL 的结晶融化造成的。其中交联度较低的 H5 样品在 53 °C 左右已失去强度, 而交联度较高的共混物样品在 PCL 的熔点以上温度仍具有一定的强度, 这主要是交联网络的贡献。同时, 在 PCL 熔点以上的高温区域内, PMVS 含量为 13% 的样品 SR-15 的弹性模量比 PMVS 含量为 4.8% 的样品 SR-5 的弹性模量还高。其原因是, 在相同辐射剂量时, 随着 PMVS 含量的增加, PCL/PMVS 共混物的交联度提高。根据橡胶的弹性理论^[11,12], 交联度越大, 交联点之间的数均分子量 M_c 越小, 使得弹性模量 E 越大。

2.5 辐射交联 PCL/PMVS 共混物的形状记忆特性

对 PCL/PMVS 共混物的动态力学分析结果表明, 适度辐射交联的 PCL/PMVS 共混物在 PCL 的结晶熔点以上温度, 仍保有一定的强度。因此, 在 PCL 的熔点以上温度, 对共混物实施拉伸变形, 在外力存

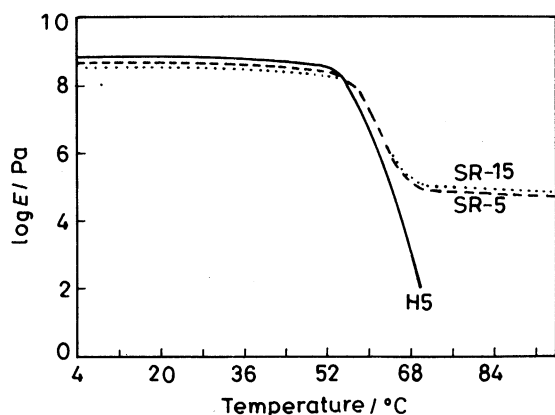


图 4 PCL/PMVS 共混物的弹性模量随温度的变化

Fig.4 Relationship between elastic modulus of PCL/PMVS and temperature

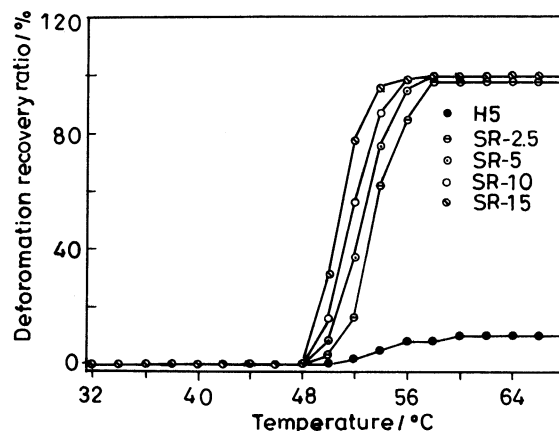


图 5 PCL/PMVS 共混物的形状记忆行为 (辐照 100 kGy)

Fig.5 Shape memory behavior of PCL/PMVS blends (radiated 100 kGy)

表 4 PCL/PMVS 共混物的形状记忆性能 (辐照 100 kGy)

Table 4 Shape memory properties of PCL/PMVS blends (radiated 100 kGy)

Sample	Gel/%	$T_f/^\circ\text{C}$	$R_f/\%$	$R_m/\%$
H5	1	54	100	8
SR-2.5	11.3	53	100	98
SR-5	18.5	51.5	100	100
SR-10	23.3	51	100	100
SR-15	26.2	50	100	100

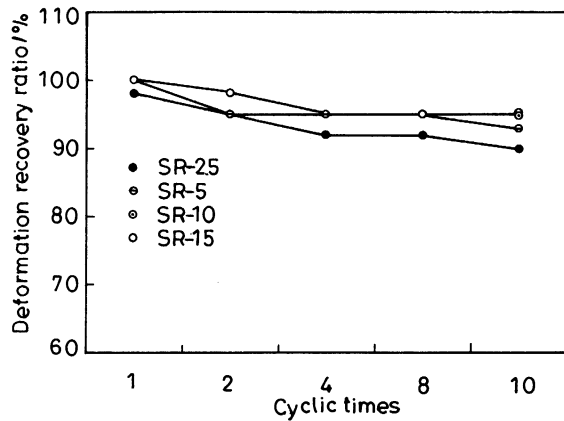


图 6 循环次数对恢复比率的影响

Fig.6 Effect of cyclic times on recovery ratio

在的条件下冷却到室温, PCL 结晶使形变冻结; 释放外力后重新加热到 PCL 熔点以上, 冻结的形变恢复, 如此便可赋予共混物形状记忆特性. PMVS 含量不同的 PCL/PMVS 共混物 (辐照 100 kGy) 的形状记忆特性示于图 5. 从图 5 和表 4 可见, 由于交联度太低, 辐照 100 kGy 的纯 PCL 样品形变不能恢复, 而 PCL/PMVS 共混物样品的形变基本上都可完全恢复. 同时, 随着 PMVS 含量的增加, 交联度增加, 形变恢复温度变窄, 形变恢复速度加快.

图 6 表明, 随着循环次数的增加, 共混物的形变恢复比率有所降低, 这可能是交联度不足和 PMVS 的塑性形变及蠕变造成的. 但是, 总的形变恢复比率都大于 90%, 说明 PCL/PMVS 共混物的形状记忆特性较好.

3 结 论

聚己内酯与低配比 (小于 20 份)PMVS 进行熔

融共混, 可以得到以 PCL 为连续相的共混物, 这种共混物的辐射交联符合 Charlesby-Pinner 关系式. PMVS 对 PCL 的辐射交联有促进作用, 随着共混物中 PMVS 用量的增加, 凝胶化剂量越低, 裂解与交联几率的比值 p_0/q_0 比值变小, 辐射交联效率提高. 随着共混物中 PMVS 含量的增加, 共混物的拉伸强度下降. 共混物的断裂伸长率随辐射剂量的增加而下降, 但下降的幅度和纯 PCL-H5 相比, 有明显的降低. 辐射交联 PCL/PMVS 共混物的弹性模量在低温时, 随 PMVS 含量的增加而下降, 在高温时, 随 PMVS 含量的增加而升高. 适度交联的 PCL/PMVS 共混物具有良好的形状记忆特性, 形变恢复率大于 95%.

参 考 文 献

- ZHU Guangming, LIANG Guozheng, XU Qianrong, YU Qiuxia, *Acta Polymerica Sinica*, (5), 667(2003)
(朱光明, 梁国正, 徐前永, 於秋霞, 高分子学报, (5), 667(2003))
- Y.Hu, Shape-Memory Polymer System Developed for Medical Applications, *MRS Bulletin*, **27**(7), 488(2002)
- A.Lendlein, R.Langer, *Science*, **296**(5573), 1673(2002)
- H.Kweon, M.K.Yoo, I.K.Park, T.H.Kim, H.C.Lee, H.S.Lee, J.S.Oh, T.Akaike, C.S.Cho, *Biomaterials*, **24**(5), 801(2003)
- A.Lendlein, A.M.Schmidt, M.Schroeter, R.Langer, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **43**(7), 1369(2005)
- G.M.Zhu, Q.Y.Xu, G.Z.Liang, H.F.Zhou, *Journal of Applied Polymer Science*, **95**(3), 634(2005)
- ZHOU Ninglin, *Introduction to Organosilicon Polymers* (Beijing, Science Press, 2000) p.68
(周宁琳编, 有机硅聚合物导论 (北京, 科学出版社, 2000) p.68)
- LUO Yunxia, LI Ping, PAN Hongbin, *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, **7**(1), 5(1989)
(罗云霞, 李平, 潘洪滨, 辐射研究与辐射工艺学报, **7**(1), 5(1989))
- F.K.Li, X.Zhang, W.Zhu, M.Xu, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 1063(1999)
- HA Hongfei, WU Jilan, *Radiation Chemistry of Polymers* (Peking University Press, 2002) p.83
(哈鸿飞, 吴季兰, 高分子辐射化学 (北京, 北京大学出版社, 2002) p.83)
- J.M.G.Cowie, *Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials*, Ed.2 (New York, Chapman and Hall, 1991) p.314
- MA Dezhu, HE Pingsheng, *Structure and Properties of Polymers*, Ed2 (Beijing, Science Press, 1995) p.245
(马德柱, 何平笙, 高聚物的结构与性能, 第二版 (北京, 科学出版社, 1995) p.245)