

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.005

接枝修饰二氧化硅及其在辐照交联聚己内酯材料增强中的应用

郑骏驰¹, 刘继丹^{2,3}, 孟征^{2,3}, 孙兆懿^{2,3}, 钱晶^{2,3}

(1.北京化工大学,北京 100029; 2.北京航天凯恩新材料有限公司,北京 100074; 3.北京航天试验技术研究所,北京 100074)

摘要: 使用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)对二氧化硅进行修饰,通过傅里叶变换红外光谱及热重分析证实了KH-570在二氧化硅表面的化学接枝。将使用KH-570修饰的二氧化硅应用在辐照交联聚己内酯(PCL)的增强中,采用共混挤出后注塑的流程制得PCL板材。通过对板材取样进行凝胶含量的测定,确定接枝了KH-570的二氧化硅能够发挥与常用交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)类似的构建交联结构的作用。进一步研究发现,使用KH-570接枝的二氧化硅替代部分滑石粉作为PCL的增强组分,能够使材料的交联密度提升最多27.5%,并且能够使PCL的弯曲强度及弯曲弹性模量分别最大提升12.1%与12.4%,回复后变形残留率则由未加二氧化硅的9%最多降低至7%(5次拉伸后)。以上性能提升对于在骨外科固定、外科辅助定型等医用领域应用的PCL制品作用效果改善有重要帮助。

关键词: 二氧化硅;化学接枝;聚己内酯;电子束辐照交联

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0031-08

Silica Modification by Grafting and Its Application in Reinforcing Polycaprolactone Crosslinked by Irradiation

Zheng Junchi¹, Liu Jidan^{2,3}, Meng Zheng^{2,3}, Sun Zhaoyi^{2,3}, Qian Jing^{2,3}

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Aerospace Kaen New Material Co., Ltd., Beijing 100074, China; 3. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: Silica modified by using 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (KH-570) was investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy and thermal gravimetric analyzer for confirming the chemical grafting between silica and KH-570. Silica modified by KH-570 was used in reinforcing polycaprolactone (PCL) crosslinked by irradiation, and several PCL sheets were prepared by melt extrusion and injection molding. By measuring the gel content of samples from several PCL sheets, it is confirmed that silica grafted by KH-570 plays a similar role to trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), which is a common additive for crosslinking of PCL, in forming crosslinking structure of PCL. Furthermore, using silica grafted by KH-570 to replace part of talc as the reinforcing component of PCL can increase the cross-linking density by 27.5% at most, and increase the flexural strength and modulus by 12.1% and 12.4% at most respectively, decrease the deformation residual rate after recovery from 9% (without silica) to 7% at most (after 5 times of stretching). These improvements in materials performances are beneficial for improving the function effect of the PCL product used in medical fields such as external fixation in orthopedics department and stereotyping assistance in surgery department.

Keywords: silica; chemical grafting; polycaprolactone; electron beam irradiation crosslinking

聚己内酯(PCL)是一类成熟量产的生物降解聚合物材料,其具有线型分子结构,熔点仅在60℃左右,可采用挤出与注塑等方式进行加工^[1-2]。在上述

基本性能之外,易于交联是PCL独特的性能特征,交联后的PCL为网状结构,当温度超过熔点后呈现高弹态,此时材料可以被任意塑形,而在塑形状态

通信作者: 郑骏驰,博士后,高级工程师,从事高分子材料研发工作

收稿日期: 2022-09-19

引用格式: 郑骏驰,刘继丹,孟征,等.接枝修饰二氧化硅及其在辐照交联聚己内酯材料增强中的应用[J].工程塑料应用,2022,50(11):31-38.

Zheng Junchi, Liu Jidan, Meng Zheng, et al. Silica modification by grafting and its application in reinforcing polycaprolactone crosslinked by irradiation[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 31-38.

下冷却,则材料能够冻结应力,保持形变^[3]。当PCL再加热至熔点以上时,冻结的应力得以释放,PCL利用自身的弹性实现形状复原,这就是PCL的热致形变记忆能力^[4]。目前,交联的PCL因其良好的形状记忆能力在骨外科固定、放疗定位、烧伤及整形外科辅助定型等医疗领域中逐渐得以推广应用^[5]。在此前的研究中,笔者已经探索了配合加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),使用电子束辐照高效完成PCL交联的技术^[6]。

然而,在实际的骨外科固定、外科辅助定型等领域应用中,PCL制品不但需要具有良好的形状记忆能力,还需要在常温塑形状态下,具有更高的强度,以满足辅助支撑、固定、矫正等作用^[5]。因此,对PCL进行填充增强是提升其在部分医疗领域中应用效果的重要方法。目前,国内外的填充增强PCL产品中,主要使用滑石粉、硫酸钡、碳酸钙等无机物作为增强组分,其中滑石粉对PCL材料常温塑形状态下弯曲强度及模量的提升最为明显^[7]。但是,仅使用滑石粉增强的PCL制品存在回复后变形残留率偏高问题,同时,实际医疗应用过程中,一线医生也普遍反馈期望PCL制品的强度进一步提升。因此,尝试改变填充组分,构建填充增强组分与PCL间直接的化学结合作用,以此提高其增强效率,减小填充组分对PCL弹性的影响,对实现医用PCL制品性能的优化十分必要。

二氧化硅是一类由Si—O—Si无定型结构构成的不规则粉体,被广泛地用作聚合物材料的填充增强组分^[8]。前人表征已经证实,二氧化硅颗粒的表面存在羟基,由于羟基间强烈的物理吸附及化学结合能力,所以二氧化硅粒子间极易相互结合而形成聚集,由此影响二氧化硅对聚合物材料的增强能力^[9]。但是,笔者此前的研究也发现,正是利用二氧化硅表面羟基可化学结合反应的特点,控制使用不同的改性剂,能够在二氧化硅颗粒间或在二氧化硅与聚合物材料间构建起化学结合作用,由此显著提升二氧化硅增强聚合物的能力^[10]。受此启发,笔者期望能够制备一种接枝改性的二氧化硅作为增强组分与滑石粉互补,一方面发挥二氧化硅本身的增强能力,更重要的是利用改性剂化学结合二氧化硅与PCL,提升其对PCL的增强效率。

笔者尝试使用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)对二氧化硅进行化学接枝改性,制

备得到二氧化硅颗粒表面化学接枝KH-570分子的接枝修饰二氧化硅粉体。将该二氧化硅粉体作为PCL的增强组分使用,使其在PCL辐照交联过程中,能够利用KH-570具有的双键结构,参与到PCL的交联桥接中,间接为PCL构建交联结构,同时也为PCL与填充增强组分间构建了紧密的化学结合,期望以此实现PCL增强效率的提升。通过对接枝修饰后二氧化硅粉体的表征证实了制备产物符合预期;通过测试KH-570接枝修饰二氧化硅对电子束辐照后PCL样品凝胶含量的影响,证实该接枝修饰产物具有化学结合PCL的能力;同时,通过测试接枝修饰二氧化硅与滑石粉的并用对PCL制品力学性能、形状记忆性能的影响,证实其应用效果。笔者期望通过该研究能够提出切实可行的提升PCL增强效率的技术方案,以此满足国内医疗制品行业对于高强度形状记忆PCL材料的需要。

1 实验部分

1.1 主要原料

PCL:平均分子量50 000,工业级,瑞典Perstorp公司;

TMPTA:工业级,天津天骄化工有限公司;

KH-570:工业级,南京能德化工有限公司;

二氧化硅粉体:VN3,工业级,德固赛(青岛)有限公司;

滑石粉:AHCP250,工业级,辽宁艾海滑石有限公司;

甲苯:分析纯,北京化工厂。

1.2 主要仪器及设备

高速搅拌机:EUROSTAR 20型,德国艾卡公司;

电热鼓风干燥箱:DF205型,北京京通仪器厂;

双螺杆挤出机:SHJ-26型,江苏诚盟装备股份有限公司;

注塑机:SA900/260型,浙江宁波海天塑机集团有限公司;

电子束辐照生产线:VF-Pro型,天津蓝孚高能物理技术有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA 1型,瑞士梅特勒—托利多公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27型,德国布鲁克公司;

动态光散射(DLS)分析仪:Zetasizer Nano ZS

型,英国马尔文公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC 1型,瑞士梅特勒—托利多公司;

万能试验机:UTM-1422型,承德金建检测仪器有限公司。

1.3 KH-570接枝修饰二氧化硅粉体的制备

向烧杯中加入质量比为1:9的水和乙醇,滴加盐酸将溶液的pH值调整至4左右。取溶液质量1%的KH-570,加入烧杯中,充分混合均匀后,搅拌反应8~10 h,制备得到KH-570的水解产物。

称量烧杯中KH-570质量9倍的二氧化硅粉体,加入到上述烧杯中,加热至70℃,继续搅拌反应6 h,该过程始终保持搅拌速率为500 r/min,即可得到接枝修饰的二氧化硅浆液。然后,用电热鼓风干燥箱在80℃对该浆液进行脱水干燥,24 h后,得到接枝修饰的二氧化硅粉体,该粉体记作GS。

将GS与纯二氧化硅粉体(PS)各取3 g,在索氏提取器中使用乙醇抽提24 h。将抽提后的GS与PS再次放入80℃的烘箱中进行脱水干燥,12 h后取出两种样品,以备进行表征分析。

1.4 辐照交联PCL样板的制备

将PCL原料、交联助剂TMPTA、滑石粉、二氧化硅等原料根据需要混合后,在主喂料口加入长径比为40:1的双螺杆挤出机中,挤出温度设定在55~65℃,挤出的料条经过6 m充满5℃水的水槽冷却后,切粒得到颗粒。将颗粒充分干燥后,使用温度设定在60~75℃的注塑机,在注塑压力90 MPa、保压压力65 MPa、保压时间15 s、冷却时间50 s的条件下,注塑成300 mm×200 mm×2 mm的平整样板。

使用高能电子束进行样板的辐照交联,单次辐照剂量10 kGy,根据需要辐照剂量,对样板辐照不同的次数。测试所用样条使用不同规格裁刀由对应样板上裁切而得。

1.5 性能测试与结构表征

(1) FTIR分析。

取溴化钾粉末研磨后,加入少量抽提后的GS或PS,充分混合研磨后,放置于模具中,在10 MPa压力下压制30 s,制备成对应样片。使用FTIR仪对样片进行测试,测试波数设定为400~4 000 cm⁻¹。

(2) TG分析。

称量约8 mg的抽提后GS或PS样品,放于TG分析仪专用坩埚中,在温度范围30~800℃、升温速

度10℃/min、氮气条件下进行测试。

(3) DLS分析。

取干燥后的GS或PS,配制成固体含量(质量分数)为0.01%的浆液,将其加入专用比色皿中,加入量为比色皿容积的40%左右,将装有样品的比色皿转移至粒度分析仪中,以入射角为135°的红色激光在室温下进行粒径测试。

(4)凝胶含量测定。

称取0.5 g左右的不同PCL样品,计算排除填充组分后的纯PCL质量记为 m_0 ,将样品切碎并使用铜网包裹,使用索氏提取器,以甲苯为溶剂,加热回流48 h,之后以丙酮洗涤2遍后,在50℃烘箱中烘干至恒重,称取其质量,再次计算排除其中填充组分后的PCL质量,记为 m_1 ,按式(1)计算凝胶含量 G 。

$$G = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

(5) DSC分析。

取不同PCL样品各6 mg,放入DSC分析仪的坩埚中,在20 mL/min氮气条件下,以5℃/min的升温速度由30℃升温至100℃,以此测定材料的熔融温度。

(6)回复后变形残留率与固定后形状变化率测试。

使用裁刀在样板上裁取约100 mm×10 mm×2 mm的样条,测量其实际长度,记为 L_0 ,将样条置于70℃的水浴锅中放置5 min,待其完全软化后,取出拉伸并固定至原尺寸的约300%,充分冷却固定形状,30 min后,再次将样条放入到70℃的水浴锅中5 min,待其完全回复后,取出测量其长度记为 L_1 ,则材料的回复后变形残留率 R_t 按式(2)计算,每个样条反复测量5次,记录得到样条的5次以内拉伸变形回复后的变形残留率。

$$R_t = [(L_1 - L_0)/L_0] \times 100\% \quad (2)$$

使用裁刀在样片上裁取约100 mm×10 mm×2 mm的样条,将样条置于70℃的水浴锅中放置5 min,待其完全软化后,取出拉伸并固定至原尺寸的约300%,充分冷却固定形状后测量其长度记为 L_2 ,24 h后测量其长度记为 L_3 ,则材料的固定后形状变化率 R_m 按式(3)计算。每个样条反复测量5次,记录得到样条的5次以内拉伸后的固定后形状变化率。

$$R_m = [(L_2 - L_3)/L_2] \times 100\% \quad (3)$$

(7)力学性能测试。

各PCL样品在常温下的弯曲强度及弯曲弹性

模量按 GB/T 9341-2008 测试,测试速率为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 KH-570 接枝修饰二氧化硅粉体的表征

对 KH-570 接枝修饰的二氧化硅粉体与纯二氧化硅粉体进行了 FTIR、TG 及 DLS 分析,由此对比二氧化硅经表面接枝修饰后,在表面化学特征、聚集结构等方面发生的变化,同时验证使用 KH-570 接枝修饰二氧化硅粉体工艺方法的有效性。

(1) 二氧化硅接枝修饰前后的 FTIR 分析。

图 1 为同样经过抽提后的 PS 与 GS 的 FTIR 图谱。由图 1 可见,GS 与 PS 的 FTIR 图谱在 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 处都有显著的特征峰,该峰对应硅氧基(—Si—O—),这是二氧化硅由大量硅氧四面体结构构成的体现;在 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处,GS 与 PS 也都具有相对明显的峰,其分别为羟基(—OH)的伸缩振动和变形振动峰,这对应着二氧化硅表面存在大量羟基基团的基本结构特征^[11]。GS 的 FTIR 图谱在 $2\ 870\sim 2\ 950\text{ cm}^{-1}$ 处具有一组较为明显的峰,这一组峰对应着亚甲基($\text{—CH}_2\text{—}$)和甲基(—CH_3),而 PS 的 FTIR 图谱则没有这一组特征峰。结合实验条件,GS 的甲基及亚甲基只能为 KH-570 引入,由此证实了 KH-570 与二氧化硅的结合。进一步考虑到 PS 与 GS 都经过乙醇反复抽提,与二氧化硅相互作用较弱的有机物都可被去除,因此可以说明 KH-570 能够以相互作用较强的化学接枝方式与二氧化硅结合。

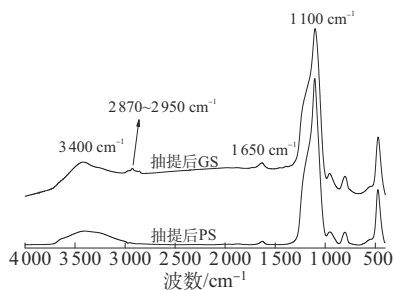


图1 PS及GS抽提后的FTIR图谱

(2) 二氧化硅接枝修饰前后的 TG 分析。

图 2 为 PS 与 GS 的 TG 曲线,该测试同样使用抽提后的 PS 与 GS,这意味着未通过化学接枝方式与二氧化硅结合的 KH-570 被去除。由图 2 可见,PS 与 GS 的 TG 曲线都可按照失重速度的变化划分为两段。第一段为 120°C 以下,该段内的失重是由二氧化硅表面吸附水的脱除导致的^[12]。在第一段内 PS 的失重率达到 3.78%,明显超过 GS 的失重率

2.31%,这说明 KH-570 的接枝修饰有效降低了二氧化硅对水的吸附能力,降低了二氧化硅的亲水性,该变化有利于改善二氧化硅与聚合物的亲和性,能够促使二氧化硅在聚合物中更均匀地分散。图 2 中 PS 与 GS 的 TG 曲线在 $120\sim 800^\circ\text{C}$ 内发生了第二段失重,这一段内 GS 的失重率明显大于 PS。PS 在 120°C 以上的失重率约 2.96%,这是二氧化硅表面羟基在高温下脱除导致的;而 GS 在 120°C 以上的失重率为 6.13%,这主要为与二氧化硅接枝的 KH-570 脱除和裂解所导致。因此,该结果进一步证实了 GS 中存在一定量的 KH-570,且该部分 KH-570 不会因抽提而脱离二氧化硅表面,这更加证实了该部分 KH-570 与二氧化硅间存在强烈的化学结合作用。

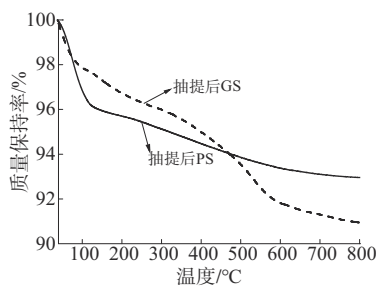


图2 PS及GS抽提后的TG曲线

(3) 二氧化硅接枝修饰前后的 DLS 分析。

图 3 为 PS 及 GS 的粒径分布曲线。由图 3 可见,GS 的粒径分布范围相比于 PS 更宽;同时,PS 的平均粒径为 239.2 nm ,而 GS 的平均粒径为 168.2 nm 。由该对比结果可知,在二氧化硅接枝修饰过程中,二氧化硅的粒径整体减小、粒径分布范围变宽。导致这一变化的原因是在接枝修饰过程中,KH-570 通过与二氧化硅的结合,为二氧化硅表面赋予一层有机层,由此减少了二氧化硅颗粒间氢键作用的形成。理论上,稳定的氢键作用是二氧化硅自聚集体形成的结构基础,氢键作用的减少必然导致粒径较大的二氧化硅自聚集体结构不再稳定,因此能够分离成结构相对稳定且粒径更小的二氧化硅聚集体^[13]。该测试结果也意味着,KH-570 的接枝修饰能

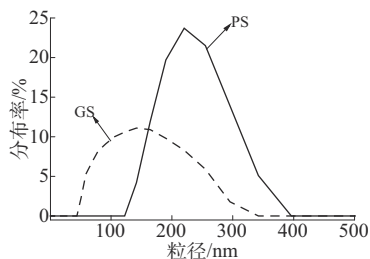


图3 PS及GS的粒径分布曲线

够有效降低二氧化硅的颗粒度,有助于其以更低的颗粒度分布于聚合物中。

2.2 KH-570 接枝修饰二氧化硅粉体对 PCL 辐照交联的影响

在此前的研究中已经证实,在 PCL 的电子束辐照交联过程中,含不饱和双键的 TMPTA 能够在较低电子束辐照剂量下通过其多个双键的打开,起到多架桥交联 PCL 的作用,显著提升 PCL 在较低辐照剂量下的交联程度^[6]。KH-570 在其分子结构的末端同样具有丙烯酰氧基,理论上也能够较低电子束辐照剂量下实现双键的打开,并进一步与 PCL 因辐照产生的自由基结合,完成 KH-570 与 PCL 的化学结合。同时,考虑到接枝修饰后,单一二氧化硅颗粒的表面化学结合了大量的 KH-570 分子,而在这些 KH-570 与不同 PCL 分子因辐照结合之后,多个 PCL 分子链被同一个二氧化硅颗粒所连接,这就使 GS 发挥了类似于 TMPTA 的交联作用。为证实这一推测,在 PCL 中分别加入质量分数为 3%,6% 及 9% 的 GS,并将其与加入 TMPTA (质量分数 1%) 的 PCL 试样进行对比,分析以上试样在接收同等辐照剂量的情况下的交联情况,具体实验配方见表 1。由于交联后的 PCL 分子形成网络状结构,难以被甲苯溶出,宏观表现为凝胶状态,因此凝胶含量作为表征不同试样在不同辐照剂量下交联情况的量化数据。

表 1 不同 GS 及 TMPTA 加入量的 PCL 各组分质量分数 %

组 分	试样编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PCL	100	99	97	94	91
TMPTA	0	1	0	0	0
GS	0	0	3	6	9

图 4 为不同辐照剂量下不同 GS 及 TMPTA 含量 PCL 试样的凝胶含量。由图 4 可知,纯 PCL 在辐照剂量增大的同时凝胶含量提升幅度最小,加入 TMPTA 的 PCL,在较低辐照剂量下即具有了较高的

凝胶含量,且随着辐照剂量的增大,凝胶含量还会进一步增加,交联效率提升最为显著。而加入 GS 的 PCL 在同样辐照剂量下的凝胶含量多于纯 PCL,且随 GS 用量的增大而进一步提升,这说明 GS 确实能够通过其表面化学接枝的多条 KH-570 分子与 PCL 在辐照交联中结合,起到类似于 TMPTA 的多架桥作用,提升 PCL 的交联效率。而对比 2[#]~4[#] 试样凝胶含量曲线的变化趋势可知,随着 GS 使用量增大,PCL 辐照剂量较低时,凝胶含量变化幅度更大,与使用 TMPTA 的 PCL 样品凝胶含量曲线变化趋势类似。这也说明 GS 与 TMPTA 作用是类似的,KH-570 的丙烯酰氧基同样对电子束辐照敏感,在较低辐照剂量时,由 KH-570 打开双键参与 PCL 桥接交联对材料整体交联贡献显著。不过,对比同样辐照剂量下 TMPTA 与 GS 对 PCL 凝胶含量的影响程度发现,TMPTA 能够更加明显地提升 PCL 的凝胶含量。这是因为 GS 中仅使用了质量分数 10% 的 KH-570,结合 TG 数据确认其中化学结合在 GS 表面的约为 6%;同时受到二氧化硅空间结构的影响,接枝在表面的 KH-570 只有部分将丙烯酰氧基暴露在外,即使完全暴露的 KH-570 因二氧化硅的结构位阻,在辐照交联过程中与 PCL 分子顺利结合的数量也相对有限。而 TMPTA 作为小分子的助剂,不但加入的实际物质的量多于 GS 所负载的 KH-570,而且其能在辐照交联过程中充分与 PCL 结合,发生交联反应,因此,TMPTA 相比 GS 对交联效率的提升更为明显。不过考虑到 GS 只是作为增强组分在 PCL 中使用,其一定程度的辅助交联作用也对 PCL 的性能改善有所帮助。

2.3 KH-570 接枝修饰二氧化硅粉体在增强 PCL 中的作用

对辐照交联 PCL 材料进行增强主要是为了满足医疗领域骨外科固定、外科辅助定型等方面对高支撑强度低温塑形形状记忆材料的需要。考虑此类产品的实际需要,材料应具有适当的熔融软化温度、良好的变形回复能力、稳定的塑形保持能力,以及关键的高强度与高模量。传统单独使用滑石粉增强的辐照交联 PCL 材料在强度、模量、变形回复能力方面都有进一步改善的诉求,因此,笔者将易于在 PCL 中均匀分散、且能够在交联过程中化学结合 PCL 分子的 GS 引入,在保持填料总量不变的情况下替代部分滑石粉,以期达到改善 PCL 增强效果

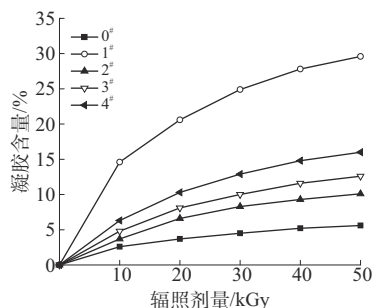


图 4 不同辐照剂量下不同 GS 及 TMPTA 含量 PCL 试样的凝胶含量

的目的。结合此前研究的经验,PCL中使用滑石粉质量分数为30%,加入TMPTA的质量分数为1%,材料使用30 kGy的剂量进行辐照,此时材料工业化制备的成本与产品性能间的平衡关系最为理想。在此基础上,分别使用质量分数3%,6%,9%的GS部分替代滑石粉,以此分析GS引入对于辐照交联PCL材料增强效果的影响,同时额外使用质量分数9%的PS替代滑石粉,以此证实对二氧化硅接枝修饰后使用的必要性,具体实验配方见表2。

表2 辐照交联PCL材料增强试样各组分质量分数 %

组 分	试样编号				
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
PCL	69	69	69	69	69
TMPTA	1	1	1	1	1
GS	0	3	6	9	0
PS	0	0	0	0	9
滑石粉	30	27	24	21	21

(1)不同PCL材料增强组分对材料交联的影响。

当所有试样进行30 kGy的辐照交联之后,测试所得各试样的凝胶含量如图5所示。从图5可见,仅使用滑石粉的5[#]试样凝胶含量最低,而部分使用PS替代滑石粉的9[#]试样凝胶含量仅略高于5[#]。这是由于这两组试样仅依靠TMPTA实现PCL的交联,而填充增强组分的存在对PCL与TMPTA在辐照过程中的反应在空间方面造成了一定的阻碍,相比而言,颗粒结构的二氧化硅在影响PCL与TMPTA的反应方面弱于片层结构的滑石粉,因此9[#]试样的凝胶含量略高于5[#]。而在使用GS部分替代滑石粉的试样中,随着GS用量的增多,试样中凝胶含量也随之提高,这意味着材料的交联程度随GS用量的增加而提升,其中8[#]试样的凝胶含量最高,相比5[#]试样提升了27.5%,这是由于GS部分参与交联而造成的。通过对比增强组分变化对PCL试样的凝胶含量影响,可以完全确认GS能够与TMPTA以类似方式参与到PCL的交联中,提升PCL的交联效率。

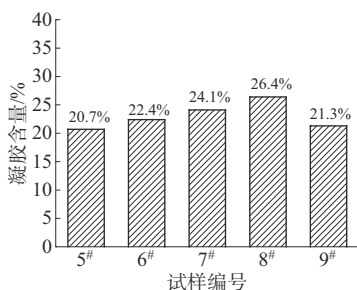


图5 不同增强组分的PCL试样的凝胶含量

(2)不同PCL材料增强组分对材料熔点的影响。

图6展示了不同增强组分的PCL试样在辐照交联后的熔点。从图6可见,几种试样的熔点集中在61~63℃范围内,整体差异较小,这意味着改变PCL的增强组分,对于实际应用中形状记忆PCL制品的软化塑形过程影响不大。相比而言,5[#]与9[#]两种未使用GS的试样,熔点基本一致,且相对其它使用了GS的试样熔点更高。而在使用GS部分替代滑石粉的试样中,随着GS用量的增多,试样的熔点也有下降的趋势。前文分析可知,随着GS加入量增大,材料的交联程度相应提高,在填充组分总用量一致的情况下,这一交联程度的变化会引起PCL的结晶受限,且PCL分子链也会因交联而相互缠结,运动被限制,分子链的规整度下降,以上因素共同导致了PCL熔点随GS用量的增加而下降^[14]。

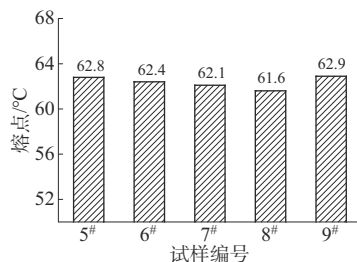


图6 不同增强组分的PCL试样的熔点

(3)不同PCL材料增强组分对材料弯曲性能的影响。

在常温状态下,用于骨外科固定、外科辅助定型的医用PCL制品处于定型状态,此时材料被期望具有足够的弯曲强度及模量,以此实现其固定、保护、辅助支撑等作用。因此,本研究测试了不同增强组分对PCL试样弯曲强度及模量的影响,其结果如图7所示。从图7可知,仅以PS替代部分滑石粉作为增强组分会导致材料弯曲强度及模量的下降,这是因为在同样未经接枝修饰的状态下,片状结构的滑石粉对提升材料的弯曲强度及模量的效果更明显。而在使用GS部分替代滑石粉的试样中,随着GS用量的增多,材料弯曲强度及模量则会显著提升,其中弯曲强度最多提升12.1%,弯曲弹性模量最多提升12.4%。由此前的分析可以确认,KH-570一方面化学接枝在二氧化硅的表面,另一方面在辐照过程中与PCL产生化学结合,由此形成了二氧化硅与PCL间的“偶联桥”,该结构强力连接了填充增强组分与聚合物组分,使两者由相对不相容的两相转变为具有强烈界面结合作用的结合体。由于“偶

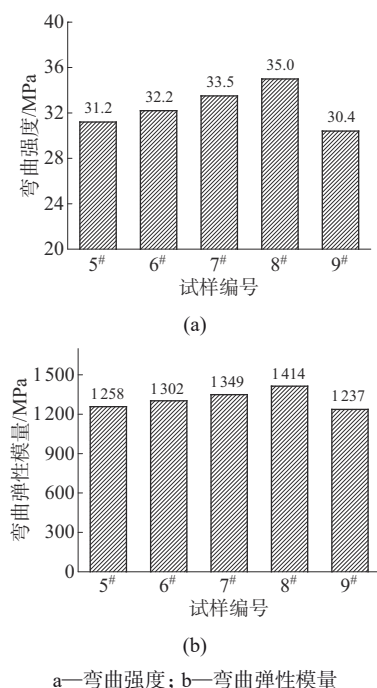


图7 不同增强组分的PCL试样的弯曲强度与模量

联桥”的存在,在外力作用下,弯曲变形过程中PCL不仅仅在填充组分表面滑移,也会出现更多的快速伸直取向,并在达到应力极限后断裂,由此提升了材料的弯曲强度及模量。随着GS加入量的增多,则材料体系内存在与PCL及二氧化硅间的“偶联桥”数量同步增多,材料的增强效率也因此得以提升。同时,GS经过表面接枝修饰,与PCL的亲性和也得以改善,能够更加均匀地分散在PCL基体中,这也是能够提升其增强效率的一个因素。该结果证实了GS部分替代滑石粉后对于材料增强效率的改善,为解决辐照交联PCL的高效补强提出了一个新策略。

(4)不同PCL材料增强组分对材料回复后变形残留率及固定后形状变化率的影响。

作为医疗产品使用的交联PCL往往有着较高的形状记忆能力要求,材料塑形回复过程的回复后变形残留率及塑形固定后的固定后形状变化率是评价形状记忆PCL材料形状记忆特征的关键因素。其中回复后变形残留率与材料多次反复使用的能力直接相关,较低的回复后变形残留率意味着材料能够反复塑形使用;而较低的固定后形状变化率则代表了材料固定后的尺寸稳定性良好,对应制品在塑形完成后尺寸不发生变化,避免因尺寸改变影响辅助治疗的效果。对不同增强组分的交联PCL材料5次形变过程的回复后变形残留率及固定后形状

变化率进行了测试,结果如图8和图9所示。从图8首先能够看出,每种材料随着变形回复的次数增加,回复后变形残留率都表现为上升趋势,这是因为在反复拉伸过程中,材料的分子链和交联点都会出现一定程度的破坏,材料的弹性也因此下降^[15]。相比而言,仅使用滑石粉增强的5#试样,在1~5次变形回复过程中都具有最高的回复后变形残留率,使用部分PS替代滑石粉增强的9#试样则仅次之。而在使用GS部分替代滑石粉的试样中,随着GS用量的增多,材料的1~5次形变后的回复后变形残留率整体呈现下降趋势,其中8#试样5次拉伸后的回复后变形残留率最低,由5#试样的9%下降到7%。结合前文分析可知,由于缺少GS的辅助交联作用,5#与9#试样的交联程度相对其它试样更低,而交联是使PCL分子在熔点以上产生结构弹性,由此能够自行回复形变的关键因素。同时,滑石粉的片层状结构对PCL分子的形变回复也会带来额外的阻力,相比之下,二氧化硅的颗粒结构对PCL分子的形变回复影响更低,这是加入二氧化硅后PCL变形回复能力有所提升的原因。除此之外,GS能够在PCL中更好地分散也对材料变形回复能力的提升有所帮助。

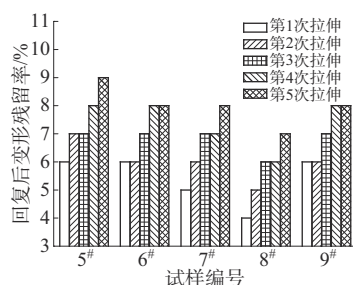


图8 不同增强组分的PCL试样5次拉伸内的回复后变形残留率

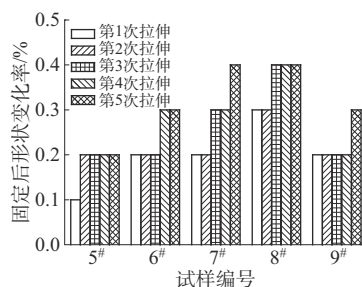


图9 不同增强组分的PCL试样5次拉伸内的固定后形状变化率

从图9则可以看出,涉及的几种PCL试样固定后形状变化率在5次塑形内都低于0.5%,这意味着材料在应力存在状态下冷却塑形后可以基本冻结应力,保持制品尺寸不发生显著变化。相对而言,

随着GS替代滑石粉用量的增多,PCL材料的固定后形状变化率有一定增大。这与GS使用带来的材料整体交联程度提升相关,随着材料交联网络的不断完善,材料整体弹性提升、结晶度下降,以上变化都相对不利于材料冷却塑形后尺寸的稳定。

整体对比而言,在辐照交联PCL材料的增强中使用部分GS替代滑石粉,能够相对明显地降低材料回复后变形残留率,赋予相应制品多次使用条件下更好的重复塑形能力;同时GS的使用也会提高材料的固定后形状变化率,但是影响幅度较小,对相应制品实际使用的效果几乎不造成影响。因此,引入GS部分替代滑石粉也是改善材料形状记忆特性的一个可行策略。

3 结论

(1) KH-570能够通过化学接枝的方式对二氧化硅进行修饰,经修饰后的二氧化硅具有更低的亲水性和更小的粒度。

(2) KH-570接枝修饰的二氧化硅能够在电子束辐照下参与到PCL的交联中,发挥类似TMPTA交联助剂的辅助交联作用。

(3) 使用KH-570接枝修饰的二氧化硅部分替代滑石粉应用在辐照交联PCL的增强中,能够使材料的交联程度显著提升,并使材料的弯曲强度最多提升12.1%,弯曲弹性模量最多提升12.4%,材料整体强度和模量提升显著。

(4) 使用KH-570接枝修饰的二氧化硅部分替代滑石粉还能够使PCL的5次拉伸内的回复后变形残留率普遍下降,而固定后形状变化率则变化不大,材料熔点变化幅度也不超过2°C,材料反复塑形使用的形状记忆效果整体得以提升。

参考文献

- [1] Siqueira I A W B, De Moura N K, Paulo D B M J, et al. Porous membranes of the polycaprolactone (PCL) containing calcium silicate fibers for guided bone regeneration[J]. *Materials Letters*, 2017, 206:210–213.
- [2] Pornsuda K, Piyachat C, Thanyaluck T, et al. Development of bacterial cellulose and polycaprolactone (PCL) based composite for medical material[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, 20. DOI:10.1016/j.scp.2021.100404.
- [3] Zhong H Y, Chen L, Ding X M, et al. Physio-and chemo-dual crosslinking toward thermoand photo-response of azobenzene-containing liquid crystalline polyester[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(9):1 225–1 236.
- [4] Mi Haoyang, Jing Xin, Yilmaz G, et al. In situ synthesis of polyurethane scaffolds with tunable properties by controlled crosslinking

of tri-block copolymer and polycaprolactone triol for tissue regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348:786–798.

- [5] 王培,张彦青,赵薇.形状记忆聚己内酯材料的研究进展[J]. *广东化工*, 2017, 44(24):68, 67.
Wang Pei, Zhang Yanqing, Zhao Wei. Research Progress of shape memory polycaprolactone materials[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(24):68, 67.
- [6] 郑骏驰,孟非然,孟征,等.电子束辐照对形状记忆聚己内酯材料性能影响[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(7):21–27, 45.
Zheng Junchi, Meng Feiran, Meng Zheng, et al. Effect of electron beam irradiation on properties of shape memory polycaprolactone [J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(7):21–27, 45.
- [7] 应启广,陆颖,章诚,等. PLA/PCL/滑石粉复合材料的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(8):31–35.
Ying Qiguang, Lu Ying, Zhang Cheng, et al. Preparation and properties of polylactide/polycaprolactone/talc composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(8):31–35.
- [8] 龙金芬,金肖肖,黄桥风,等.白炭黑制备的研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2021, 50(11):35–37.
Long Jinfen, Jin Xiaoxiao, Huang Qiaofeng, et al. Research progress on preparation methods of white carbon black[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2021, 50(11):35–37.
- [9] Esposito L H, Marzocca A J. Silica-filled S-SBR with epoxidized soybean oil: Influence of the mixing process on rheological and mechanical properties of the compound[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(13). DOI:10.1002/app.48504.
- [10] Zheng Junchi, Han Dongli, Zhao Suhe, et al. Constructing a multiple covalent interface and isolating dispersion structure in silica/rubber nanocomposites with excellent dynamic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23):19 922–19 931.
- [11] Zhai Xiaobo, Chen Ying, Han Dongli, et al. New designed coupling agents for silica used in green tires with low VOCs and low rolling resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 558. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149819.
- [12] Ridaoui H, Donnet J B, Balard H, et al. Silane modified fumed silicas and their behaviours in water: influence of grafting ratio and temperature[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2008, 330(1):80–85.
- [13] Sun Weifu, Zeng Qinghua, Yu Aibing. Calculation of noncontact forces between silica nanospheres[J]. *Langmuir*, 2013, 29(7): 2 175–2 184.
- [14] Jiang Shichun, Ji Xiangling, An Lijia, et al. Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environment[J]. *Polymer*, 2001, 42 (8):3 901–3 907.
- [15] 伍贤友.电子束辐照对高分子共混物力学性能与三重形状记忆性能的影响[D].合肥:中国科学技术大学,2019.
Wu Xianyou. Influence of E-B irradiation on the mechanical property and triple-shape memory property of polymer blends[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.