

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.12.007

形状记忆聚己内酯板材

舒帮建^{1,2}, 钱晶^{1,2}, 孟征^{1,2}, 孙兆懿^{1,2}, 郑骏驰^{1,2}, 苏昱^{1,2}, 安峻莹^{1,2}, 赵亚凤^{1,2}

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

摘要:在聚己内酯(PCL)板材研发过程中,研究了甲基丙烯酸四氢呋喃酯(MATE)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)三种交联助剂不同种类和TMPTA加入方式对PCL材料电子辐照交联程度的影响。采用熔融挤出及注塑成型方法制备了改性PCL样板;对几种PCL样板施加10~50 kGy的辐照后,通过分析PCL材料的凝胶含量确认其交联程度;发现PCL材料的交联程度随辐照剂量的增加而上升;三种交联助剂中, TMPTA效果最佳,同等辐照剂量下PCL的交联程度更高;在加入方式上,预制母粒加入较直接加入更有利于交联助剂在PCL基体中的均匀分散,可有效提高PCL的辐照交联效果。在工业化生产过程中,推荐加入0.2份1076及0.3份168的复配抗氧化剂和0.5份芥酸酰胺,可有效改善PCL板材的辐照后黄变严重、发酸发臭以及加工过程中粘辊等问题。

关键词:聚己内酯板材;辐照交联效率;外观;气味;加工性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)12-0038-05

Shape Memory Polycaprolactone Sheet

Shu Bangjian^{1,2}, Qian Jing^{1,2}, Meng Zheng^{1,2}, Sun Zhaoyi^{1,2}, Zheng Junchi^{1,2}, Su Yu^{1,2}, An Junying^{1,2}, Zhao Yafeng^{1,2}

(1. Beijing Aerospace Kaien New Materials Co. Ltd., Beijing 100074, China;

2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract : During the development of polycaprolactone (PCL) sheet, the effects of different types and addition methods of tetrahydrofuran methacrylate (MATE), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and neopentyl glycol diacrylate (NPGDA) on the electron irradiation crosslinking degree of PCL materials were studied. The modified PCL template was prepared by melt extrusion and injection molding; After 10-50 kGy electron beam irradiation applied on several kinds of PCL sheets, the Gel content was analyzed to confirm the crosslinking degree of the PCL. The results show that the crosslinking degree of PCL increases with the increase of irradiation dose, meanwhile, compared with the other two crosslinking additives, the crosslinking degree of TMPTA modified PCL is the highest at the same irradiation dose. In terms of joining method, the addition of preformed masterbatch is more conducive to the uniform dispersion of crosslinking additives in PCL matrix and improve the irradiation crosslinking effect of PCL. In the process of industrial production, it is recommended to add 0.2 phr 1076, 0.3 phr 168 compound antioxidant and 0.5 phr erucic acid amide, which can effectively improve the serious yellowing, acid and odor of PCL plate after irradiation and roll sticking during processing.

Keywords : polycaprolactone plate ; irradiation crosslinking efficiency ; appearance ; odor ; processing performance

聚己内酯(PCL)是一类具有线型脂肪族结构的半结晶性聚合物,具有良好的生物相容性和生物降解性;PCL交联后可表现出形状记忆特性,属于热致型形状记忆聚合物材料^[1]。交联PCL试样加热到熔点以上呈现出高弹态,能够任意塑形,且应力存在时骤冷(冻结应力),试样即可成功赋形;重新将赋形试样加热到熔点以上后,材料再次处于高弹态,

试样向原来的形状恢复^[2-4]。利用该特点,PCL在医疗定位、骨科康复等领域得到广泛应用^[5-6]。

可加工性、交联效率、外观效果是实际医用PCL板材制备过程中关心的问题。尹立刚等^[7]采用PCL和聚乳酸、二异氰酸酯类偶联剂复配反应挤出的方式制备了医用PCL板材。然而传统的PCL板材存在加工黏性大,辐照交联所需辐照剂量大,辐

通信作者:舒帮建,硕士,工程师,从事高分子材料研发工作

收稿日期:2022-11-12

引用格式:舒帮建,钱晶,孟征,等.形状记忆聚己内酯板材[J].工程塑料应用,2022,50(12):38-42.

Shu Bangjian, Qian Jing, Meng Zheng, et al. Shape memory polycaprolactone sheet[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 38

照后黄变严重、发酸发臭等问题^[8]。上述问题的存在与PCL分子结构有关,为解决相应问题,笔者采用加入适当的交联助剂、抗氧化剂、加工助剂来改性PCL^[9];通过对改性PCL板材的制品性能和加工脱辊效果分析,从而确定对工业化量产形状记忆PCL板材最为合适的改性配方。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL:平均分子量 50 000,工业级,瑞典Perstorp公司;

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、甲基丙烯酸四氢呋喃酯(MATE)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA):工业级,天津天骄化工有限公司;

抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 168、抗氧剂 627:工业级,巴斯夫(中国)有限公司;

乙烯基双硬脂酰胺(EBS):工业级,常州可赛成功塑胶材料有限公司;

芥酸酰胺:工业级,荷兰阿克苏诺贝尔公司;

硅酮母粒:RMDB508,常州融点化工有限公司;

辐照变色薄膜计量剂:B3,美国GEX公司;

甲苯:分析纯,北京化工厂。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-26型,长径比40:1,江苏诚盟装备股份有限公司;

单螺杆片材挤出生产线:SJ-65型,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机:SA900/260型,浙江宁波海天塑机集团有限公司;

分光测色仪:CM-3600 A型,日本柯尼卡美能达公司;

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。

1.3 PCL样品的制备

(1)不同种类交联助剂PCL样品制备。

将双螺杆挤出机机筒和机头温度设定为55~65℃,在主喂料口投入PCL原料,在排气口采用蠕动泵将含量为1份的不同交联助剂包括MATE, TMPTA和NPGDA准确注入到挤出机料筒中进行反应;反应挤出的PCL料条经水槽内0℃的冰水冷却后,风干切粒得到3种不同性能的PCL颗粒。

(2) TMPTA质量为10份的PCL母粒制备。

与之前含量为1份的交联助剂PCL样品生产方

法相同,制备10份TMPTA的PCL母粒。

(3)不同抗氧剂和加工助剂的PCL样品制备。

首先采用低速混合机将PCL、PCL母粒和抗氧剂、加工助剂进行预混合2 min待用,具体配比见表1。再将预混物经主喂料口加入双螺杆挤出机中,挤出机机筒和机头温度设定为55~65℃;反应挤出的PCL料条经水槽内0℃的冰水冷却后,风干切粒得到PCL样品颗粒。

表1 不同抗氧剂和加工助剂的PCL样品配方 份

组分	样品编号									
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
PCL	100	90	90	90	90	90	90	90	90	90
PCL母粒	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1076	0	0	0.2	0	0	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
1010	0	0	0	0.2	0.2	0	0	0	0	0
168	0	0	0.3	0.3	0	0	0	0	0	0
627	0	0	0	0	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
EBS	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0
芥酸酰胺	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0
硅酮母粒508	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5

1.4 电子束辐照PCL样板的制备

将PCL改性颗粒进行充分干燥后,注塑成型为300 mm×200 mm×2 mm的平整样板;注塑成型条件为注塑压力90 MPa、注塑温度60~75℃、冷却时间50 s、保压压力65 MPa、保压时间15 s。

将单层或多层堆叠后的PCL样板放在高能电子束下进行辐照交联1~5次,单次辐照剂量10 kGy,即PCL样板的理论辐照剂量为10~50 kGy^[10]。

1.5 性能测试

(1)凝胶含量测试。

称取约0.4 g PCL样品,记为 m_0 ;首先,将样品切碎并用铜网进行完全包覆;然后,放入索氏提取器中以甲苯为溶剂加热回流48 h以上,让未交联部分完全溶解;最后,用无水乙醇洗涤2遍,放入真空烘箱,50℃下烘干至恒重,称其质量记为 m_1 ,凝胶含量 $= (m_1/m_0) \times 100\%$ ^[11]。

(2)色差值测试。

先将分光测色仪校准完毕后,对未辐照PCL样板和辐照剂量30 kGy的PCL样板进行色差测试,测出样板表面的 b 值。 b 值越大,说明样板越黄^[12]。

(3)气味等级测试。

①裁切5块60 mm×60 mm×2 mm相同辐照量的PCL样板(辐照剂量为0或30 kGy)分别放入5个

500 mL 容积的相同密闭玻璃试验瓶中;②将试验瓶放进烘箱内以 $(50\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 烘4 h,烘料期间试验瓶要确保密封严实;③将试验瓶从烘箱内取出之后,在室温环境条件下冷却0.5 h,冷却期间试验瓶要确保密封严实;④稍微移开盖子,5名经过专业培训的气味评定人员鼻子离试验瓶口2~3 cm,参照长安汽车VS-00.28-L-06021-2018《车内非金属材料气味试验规范方法》对其进行评估,气味等级越低,性能越好;⑤5名气味评价员评价结果去掉最高分和最低分后,取算术平均值,并修约至最近半级。

(4)可顺利脱辊的最高温度。

采用单螺杆片材挤出生产线进行PCL板材挤出,挤出双辊温度设定保持一致,均从 0°C 开始以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢升温;当挤出板材与双辊开始粘连、不能顺利脱辊的温度即为该材料可顺利脱辊的最高温度。

2 结果与讨论

2.1 交联助剂种类对PCL交联程度的影响

PCL分子交联反应后形成网状结构,甲苯溶剂难以将其溶出,宏观表现为凝胶的状态。因此,测量PCL辐照后的凝胶含量可以明显直观地表征材料的交联度^[11]。不同辐照剂量下PCL样品的凝胶含量如图1所示。

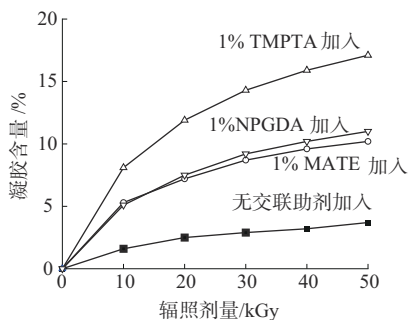
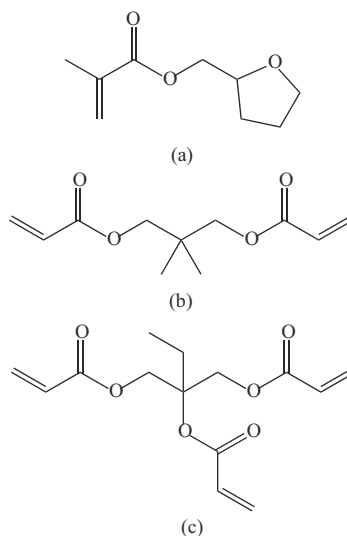


图1 不同辐照剂量下PCL样品的凝胶含量

由图1可以看出,随着辐照剂量的增加,PCL的凝胶含量不断增加,交联程度逐渐增大。从各条曲线的趋势可知,在相同辐照剂量条件下,交联助剂(MATE, TMPTA 和 NPGDA)的加入,显著提高了PCL的凝胶量和交联程度,其中TMPTA加入效果最优。这是因为在辐射作用下,交联剂(MATE, TMPTA 和 NPGDA)的不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 双键活化产生自由基的能力要强于PCL;因此交联助剂的加入在PCL分子链之间起到了多架桥交联的作用,凝胶含量高;而纯PCL只能通过辐照引发产生的自由基相互交联,凝胶含量低^[13-14]。

图2为不同交联助剂的分子结构式。表2为不同交联助剂对比。由图2和表2可见,3种交联助剂分子结构中,TMPTA的不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 双键官能度最高,官能度/分子量比值最大,从而引发多架桥交联的效果最好。



a—MATE; b—NPGDA; c—TMPTA

图2 不同交联助剂的分子结构式

表2 不同交联助剂对比

名称	MATE	TMPTA	NPGDA
分子式	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$
分子量	156	296	212
官能度	1	3	2
官能度/分子量比值	0.009 4	0.001 0	0.006 4

2.2 交联助剂加入方式对PCL交联程度的影响

图3为不同交联助剂加入方式的PCL样品的凝胶含量。由图3可以看出,在相同的辐照剂量下,TMPTA母粒加入相较于TMPTA直接加入有着更高的凝胶含量。这是因为TMPTA母粒加入更有利于TMPTA在PCL基体中的均匀分散,从而在能射线辐照时,能够更加充分地PCL进行多架桥交联的反应,提高PCL的交联程度。

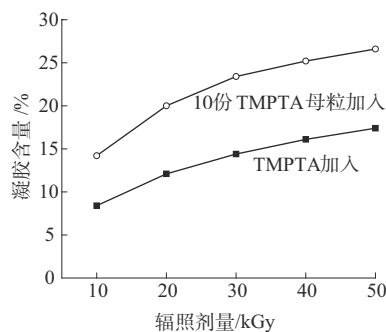


图3 不同交联助剂加入方式的PCL样品的凝胶含量

2.3 抗氧剂对PCL交联后气味及黄度的影响

PCL板材在辐照交联后容易出现黄变、发酸发臭等问题,这是因为在辐照交联过程中,部分PCL分子发生了断裂降解副反应,分子量降低所致^[15]。选用合适的抗氧剂,可以有效抑制降解反应,使板材保持本色、洁净的效果^[16]。

图4为不同抗氧剂种类下PCL辐照板材的气味及黄度。从图4可以看出,1#未添加抗氧剂加工的PCL板材在经过强度30 kGy的辐照交联后,*b*值大幅度增加,辐照黄化严重;气味由2.5级升到4.5级,出现了令人厌恶的强烈刺激性酸臭味。而从1#~6#配方PCL板材辐照测试结果可以看出,抗氧剂的加入可以明显改善PCL板材辐照后黄变、发酸发臭的问题。2#~5#配方对比分析了两种主抗氧剂(1076, 1010)和两种辅抗氧剂(168, 627)的复配改善效果;从测试结果看,抗氧剂1076和627的复配效果要优于其余三种组合。5#和6#配方对比来看,继续增加抗氧剂的用量,气味保持不变,*b*值仅略有提升,说明5#配方抗氧剂用量已达到饱和效果,抗氧剂的过量加入将会造成成本上升;因此,选用5#抗氧剂配方(0.2份1076, 0.3份627)进行下一步研究。

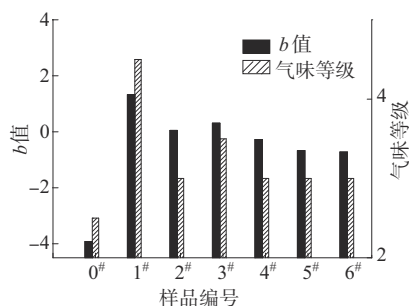


图4 不同抗氧化剂种类下PCL辐照板材的气味及黄度

2.4 加工助剂对PCL板材挤出效果的影响

PCL材料加工黏度大,在板材挤出过程中容易与冷却辊筒发生粘连,从而影响PCL板材表面质量。选用合适的润滑助剂,可以有效降低PCL板材与冷却辊筒表面的摩擦力,避免熔体与设备的粘附行为^[17]。表3为加工助剂对PCL板材脱辊效果。由表3可以看出,润滑剂的加入能明显提高PCL板材的脱辊温度,其中脱模效果由好到差的顺序为:硅酮母粒508>芥酸酰胺>EBS;由于硅酮母粒的加

表3 加工助剂对PCL板材脱辊效果

脱辊效果	润滑剂种类			
	无润滑剂	EBS	芥酸酰胺	硅酮母粒508
可顺利脱辊的最高温度/℃	1.5	4.5	7	7.5

入影响了板材软化后的透明度,所以优选芥酸酰胺作为PCL板材挤出的加工助剂。

3 结论

(1)交联助剂的加入可显著提高PCL的辐照交联程度;MATE, TMPTA和NPGDA3种交联助剂中, TMPTA不饱和C=C双键官能度最高,官能度/分子量比值最大,引发PCL多架桥交联的效果最好。

(2)在交联助剂加入方式上,预制母粒加入较直接加入更有利于交联助剂在PCL基体中的均匀分散,提高PCL的辐照交联效果。

(3)PCL板材在辐照交联过程中易发生氧化降解副反应,在工业化生产过程中推荐添加0.2份抗氧剂1076和0.3份抗氧剂627,可明显改善PCL板材辐照后黄变、发酸发臭的问题。

(4)PCL板材加工黏度大,推荐使用0.5份芥酸酰胺作为加工润滑助剂,改善板材脱辊效果。

参考文献

- [1] Lendlein A, Langer R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications[J]. Science, 2002, 296(5 573):1 673-1 676.
- [2] 汤龙皓,王彦玲,李永飞,等.热致型形状记忆聚合物的研究现状与应用进展[J].机械工程材料,2019,43(9):1-7.
Tang Longhao, Wang Yanling, Li Yongfei, et al. Research status and application progress of thermal-induced shape memory polymer [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019, 43(9):1-7.
- [3] 李颖,左龙,陈宝书.热塑性聚氨酯/聚己内酯共混物的形状记忆和力学性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(10):72-75,81.
Li Ying, Zuo Long, Chen Baoshu. Shape memory and mechanical properties of polyurethane/polycaprolactone blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(10):72-75, 81.
- [4] 金和,林煜祥,徐立. PCL/PLLA共混物的制备及其形状记忆功能研究[J].工程塑料应用,2013,41(4):9-12.
Jin He, Lin Yuxiang, Xu Li. Study on preparation and shape memory function of PCL/PLLA blends[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(4):9-12.
- [5] 沈学霖,朱光明,杨鹏飞.生物医用形状记忆高分子材料[J].材料工程,2017,45(7):111-117.
Shen Xuelin, Zhu Guangming, Yang Pengfei. Biomedical shape memory polymers[J]. Materials Engineering, 2017, 45(7):111-117.
- [6] Malinowski R. Mechanical properties of PLA/PCL blends cross-linked by electron beam and TAIC additive[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 662:91-96.
- [7] 尹立刚,陈家悦,宋修山,等.一种低温热塑板材及其制备方法: CN109608842 A[P]. 2019-04-12.
Yin Ligang, Chen Jiayue, Song Xiushan, et al. A low-temperature thermoplastic sheet and its preparation method: CN109608842 A [P]. 2019-04-12.

- [8] 谢长琼,周元林,马佳俊.聚己内酯改性研究进展[J].塑料科技, 2009,37(4):100-104.
Xie Changqiong, Zhou Yuanlin, Ma Jiajun. Research progress on modification of polycaprolactone[J]. *Plastics Science and Technology*, 2009,37(4):100-104.
- [9] 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. Effects of electron beam irradiation on properties of shape memory polycaprolactone [J]. *Engineering Plastics Application*, 2021,49(7):21-27,45.
- [10] 周海峰,朱光明,王业玺,等.聚己内酯的辐射交联及改性研究[J].中国塑料,2005,19(6):41-45.
Zhou Haifeng, Zhu Guangming, Wang Yexi, et al. Study on radiation crosslinking and modification of polycaprolactone[J]. *China Plastics*, 2005,19(6):41-45.
- [11] 何旺彤,丁雪佳,张含.电子束辐照对医用ABS材料的影响[J].塑料,2017,46(2):25-29.
He Wangtong, Ding Xuejia, Zhang Han. The modification of irradiation sterilization resistant ABS materials[J]. *Plastics*, 2017, 46 (2):25-29.
- [12] 王佳,徐翠,张娟,等.电子束辐照法制备交联共混物聚(ε-己内酯)/苯乙烯-丙烯腈共聚物的结晶动力学研究[J].高分子学报, 2021,52(2):214-222.
Wang Jia, Xu Cui, Zhang Juan, et al. Study on crystallization kinetics of crosslinked poly(ε-caprolactone)/styrene-acrylonitrile copolymer blends prepared through irradiation by electron beam[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2021,52(2):214-222.
- [13] 宋鑫月,朱光明,王宗瑶,等.聚己内酯的化学交联及其形状记忆行为[J].中国胶粘剂,2016,25(10):4-7.
Song Xinyue, Zhu Guangming, Wang Zongyao, et al. Chemical crosslinking of polycaprolactone and its shape memory behavior [J]. *China Adhesives*, 2016,25(10):4-7.
- [14] 朱光明,梁国正,狄西岩,等.γ辐照对聚己内酯性能的影响[J].辐射研究与辐射工艺学报,2003,21(2):102-105.
Zhu Guangming, Liang Guozheng, Di Xiyan, et al. The effects of γ-radiation on properties of polycaprolactone[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2003,21(2):102-105.
- [15] 李杰,隋昭德,夏飞.抗氧剂,光稳定剂的基本功能,评价方法及选用原则[J].塑料助剂,2005(3):30-34.
Li Jie, Sui Zhaode, Xia Fei. Basic function, evaluation and selecting principles of antioxidant and light stabilizer[J]. *Plastic Additives*, 2005(3):30-34.
- [16] 彭少贤,张传吉,张燕.塑料加工用润滑剂[J].塑料助剂,2006(3):50-52.
Peng Shaoxian, Zhang Chuanji, Zhang Yan. Lubricant for plastic processing[J]. *Plastic Additives*, 2006(3):50-52.

~~~~~

(上接第26页)

- Xu Zichao, Zhang Dekun, Wu Jiangwei, et al. Preparing technology optimization of base fabric for high strength PP/PI nonwoven roller [J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2021,34(3):7-13.
- [18] 商延航,刘双营.水刺非织造布透气率的影响因素分析[J].山东纺织科技,2022,63(1):21-23.  
Shang Yanhang, Liu Shuangying. Analysis of influencing factors on air permeability of spunlaced nonwovens [J]. *Shandong Textile Science & Technology*, 2022,63(1):21-23.
- [19] 张兵,李年华,许冬梅,等.织物柔软度测试评价的研究进展[J].合成纤维,2022,51(2):17-21,26.  
Zhang Bing, Li Nianhua, Xu Dongmei, et al. Research progress on fabric softness test evaluation[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2022,51(2):17-21,26.
- [20] Jung J L, Dong S J. Evaluation of liquid moisture management properties on hemp woven fabrics treated with liquid ammonia[J]. *Textile Research Journal*, 2017, 87(14). DOI: 10.1177/0040517516659374.
- [21] Aijaz A B, Wang Xianfeng, Nousheen I, et al. Tailoring differential moisture transfer performance of nonwoven/polyacrylonitrile-SiO<sub>2</sub> nanofiber composite membranes[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017,4(15). DOI:10.1002/admi.201700062.
- [22] Li Jian, Guo Zhiguang. Spontaneous directional transportations of water droplets on surfaces driven by gradient structures[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(29). DOI:10.1039/c8nr04354j.
- [23] 金艳苹,朱堂葵,姚娜,等.新型消防隔热层织物热防护性及热湿舒适性研究[J].毛纺科技,2021,49(12):17-21.  
Jin Yanping, Zhu Tangkui, Yao Na, et al. Research on thermal protective and thermal comfort of new fabric of heat insulation layer for fire suit[J]. *Wool Textile Journal*, 2021,49(12):17-21.