

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.004

电子束辐照对形状记忆聚己内酯材料性能影响

郑骏驰^{1,2}, 孟非然³, 孟征^{1,2}, 孙兆懿^{1,2}, 钱晶^{1,2}, 苏昱^{1,2}, 舒帮建^{1,2}, 安峻莹^{1,2}

(1. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074; 2. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 3. 航天推进技术研究院, 西安 710100)

摘要: 在使用电子束辐照实现聚己内酯 (PCL) 交联过程中, 研究了辐照剂量及交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 用量对 PCL 材料交联程度的影响。采用熔融挤出及注塑成型方法制备了 TMPTA 质量分数为 0%~2% 的 PCL 板材。对几种 PCL 板材施加 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增加而上升, 而添加 TMPTA 能够显著提高同等辐照剂量下 PCL 的交联程度。对比了交联程度不同的 PCL 材料在熔点、形状记忆性能、力学性能等方面的差异, 随着 PCL 材料交联程度的提升, PCL 材料的熔点和变形回复率下降, 弹性态下的定伸应力上升。在工业化制备形状记忆 PCL 制品时, 可以将板材堆叠成 24 mm 高并双面施加等量辐照, 能够提升产品的制备效率, 降低辐照成本。

关键词: 聚己内酯; 电子束辐照交联; 形状回复率; 形状固定率

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0021-07

Effects of Electron Beam Irradiation on Properties of Shape Memory Polycaprolactone

Zheng Junchi^{1,2}, Meng Feiran³, Meng Zheng^{1,2}, Sun Zhaoyi^{1,2}, Qian Jing^{1,2}, Su Yu^{1,2}, Shu Bangjian^{1,2}, An Junying^{1,2}

(1. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co., Ltd., Beijing 100074, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 3. Academy of Aerospace Propulsion Technology, Xi'an 710100, China)

Abstract: In the process of using electron beam irradiation to achieve cross-linked polycaprolactone (PCL), the effects of radiation dose and the amount of trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), which is a crosslinking agent, on the cross-linking degree of PCL materials were studied. Several PCL sheets with a mass fraction of TMPTA between 0%~2% were 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 result shows that the crosslinking degree of PCL increases with the increase of irradiation dose, meanwhile, using TMPTA can significantly improve the degree of crosslinking of PCL under the same irradiation dose. Furthermore, comparing the differences in melting point, shape memory performance, mechanical properties of PCL samples with different degrees of crosslinking, it is confirmed that the melting point and the deformation recovery rate of PCL sample decreases, and the modulus at constant extension in elastic state increases with the increase of crosslinking degree of PCL. In the industrial preparation of shape memory PCL, the sheets can be stacked 24 mm and the same amount of radiation can be applied on both sides, so as to improve the production efficiency and reduce the radiation cost.

Keywords: polycaprolactone; electron beam irradiation crosslinking; shape recovery rate; shape fixation rate

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, 其玻璃化转变温度低于 -60°C , 熔点在 60°C 左右^[1]。在常温下, PCL 为橡胶态, 并且具有与聚乙烯相似的力学性能, 其拉伸强度在 12~30 MPa 之间, 断裂伸长率在 300%~600% 之间。PCL 的分子结构中具有大量可以旋转的 C—O 键

与 C—C 键, 这为 PCL 赋予了良好的加工性, 注塑成型、挤出成型等常规聚合物加工方式都可应用在 PCL 的成型中^[2]。更为重要的是, PCL 中大量的 C—O 结构使其具备良好的生物相容性和生物降解性, 近年来在药物缓释、体内植入、一次性塑料制品等领域中得以全面推广^[3]。

通信作者: 郑骏驰, 博士, 高级工程师, 从事高分子材料研发工作

收稿日期: 2021-06-04

引用格式: 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.

PCL 较低的熔点意味着其耐高温变形性极差,为克服这一问题,研究者尝试对 PCL 进行物理或化学交联改性。在这一过程中,研究者发现,交联后的 PCL 在熔点以上时不再熔融,而是呈高弹态,由此被赋予宝贵的形状记忆能力^[4]。形状记忆 PCL 材料具有不吸收 X 射线、软化后塑性良好、定型后尺寸稳定、可反复塑形并记忆原始形状等突出性能,在骨外科固定、放疗定位的固定、烧伤及其它整形外科辅助定型等医疗领域逐渐替代传统的金属与石膏而被广泛使用^[5]。

目前的研究中, PCL 的交联方法主要有化学直接交联与辐照引发交联两类^[6]。其中,化学直接交联是通过在 PCL 中加入过氧化物作为交联剂,促使材料交联形成网络结构,该方法在研究中一般与模压成型工艺配合使用^[7]。而辐照引发交联是使用电子束或放射性元素作为能量来源,以较高能量促使 PCL 分子产生大分子自由基,进一步通过自由基间的分子碰撞实现交联,该方法可对以各种方式成型后的 PCL 制品进行交联^[8]。相比而言,辐照引发交联在形状多样且复杂的 PCL 形状记忆制品中更具有应用价值,因此也更多地应用在批量形状记忆 PCL 制品的生产中。然而,有关交联制备 PCL 形状记忆制品的研究目前多局限于实验室测试验证阶段,缺少具有实际工业指导性的研究报道。尤其在高附加值的医用形状记忆 PCL 制品的制备方面,国内的相关理论研究与实际工业化应用需要不完全匹配,形状记忆 PCL 制品的工业化制备工艺缺少相应的指导与参考,这使得国内医用形状记忆 PCL 制品的变形回复率、形状固定率都较进口同类产品存在差距,国内高达 18 亿元的市场被进口产品大量占据。

笔者以为工业化制备形状记忆 PCL 制品提供参考为出发点,采用工业化应用性更强的电子束辐照法进行 PCL 交联研究,关注辐照剂量、辐照工艺、交联助剂使用对 PCL 交联程度的影响,进而对不同交联程度 PCL 的拉伸强度、变形回复率、形状固定率进行分析,从而确认电子束辐照交联对 PCL 性能的整体影响,并以此确定对工业化量产形状记忆 PCL 制品最为有利的辐照交联设计方式。

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;

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA): 工业级, 天津天骄化工有限公司;

甲苯: 分析纯, 北京化工厂;

辐照变色薄膜剂量计: B3, 美国 GEX 公司。

1.2 主要仪器与设备

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;

万能试验机: UTM-1422 型, 承德金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC1 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;

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;

紫外-可见分光光度计: 2100 型, 日本岛津公司。

1.3 电子束辐照 PCL 样板的制备

设定配方各组分质量总量为 100, 具体配比见表 1。首先, 将长径比为 40 : 1 的挤出机各段温度设定在 55 ~ 65 ℃, 在主喂料口加入 PCL, 在侧喂料口使用蠕动泵加入交联助剂 TMPTA, 通过调整蠕动泵喂料速度, 实现制备材料的实际配比与表 1 一致。挤出的 PCL 经过长 6 m 充满 5 ℃ 水的水槽冷却后, 切粒得到纯 PCL 颗粒与 4 种混合 PCL 颗粒。几种颗粒在充分干燥后, 使用各段温度设定在 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 300 mm × 200 mm × 2 mm 的平整样板。

表 1 不同交联助剂用量的 PCL 样品配方 %

组分	样品编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PCL	100	99.5	99	98.5	98
TMPTA	0	0.5	1	1.5	2

PCL 样板在单层或多层叠加状态下, 使用高能电子束进行辐照, 单次辐照剂量为 10 kGy, 辐照 1 ~ 5 次不等, 即 PCL 样板的理论辐照剂量在 10 ~ 50 kGy 之间, 测试所用样条使用裁刀由对应样板上裁切而得。

1.4 性能测试与表征

(1) 实际辐照剂量标定。

将 PCL 样板上下完全对齐后堆放 36 层进行辐照交联, 分别在其表面、第 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 层放置被黑色塑料包装包裹的辐照变色薄膜剂量计。

辐照 10 kGy 后,取下辐照量标定片,于 60℃ 放置 15 min 后,使用紫外-可见分光光度计测定其分光度,对照相应换算表格,可得出 PCL 堆叠后的标定层的实际辐照剂量^[9]。

(2) 凝胶含量测试。

称取 0.5 g 左右 PCL 样品,记为 m_0 ,样品切碎后使用铜网包裹,使用索氏提取器,以甲苯为溶剂,加热回流 48 h,以无水乙醇洗涤 2 遍,在 50℃ 烘箱中烘干至恒重,称取其质量记为 m_1 ,凝胶含量 $Gel = (m_1 / m_0) \times 100\%$ 。

(3) 熔融分析。

称取 6 mg PCL 样品,放入 DSC 分析仪的坩埚中,在氮气流速 20 mL/min 条件下,以 5℃/min 的升温速度由 30℃ 升温至 100℃,测定材料的熔融温度。

(4) 变形回复率与形状固定率测试。

使用裁刀,将 PCL 样板裁切成 100 mm × 10 mm × 2 mm 的样条,将样条置于 70℃ 的水浴锅中放置 3 min,待其完全变为透明后,取出,拉伸至伸长率为 200% (即原尺寸的 3 倍) 后,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 3 min,待其完全回复后取出,测量其长度,记为 L_1 ,则材料的变形回复率 $R_r = [(L_1 - 100) / 100] \times 100\%$,每个样条反复测量 5 次,记录得到样条 5 次以内拉伸变形回复后的变形回复率。

使用裁刀,将 PCL 样板裁切出 100 mm × 10 mm × 2 mm 的样条,将样条置于 70℃ 的水浴锅中放置 3 min,待其完全变为透明后取出,拉伸至伸长率为 200% 后,冷却固定形状,在 24 h 后测量其长度,记为 L_2 ,则材料的形状固定率 $R_m = [(300 - L_2) / 300] \times 100\%$,每个样条反复测量 5 次,记录得到样条 5 次以内拉伸后的形状固定率。

(5) 力学性能测试。

PCL 样品常温下的拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min。

在 70℃ 温度下,按 GB/T 528-2009 测试 PCL 样品软化状态下伸长率为 100% 及 300% 时的定伸应力,拉伸速率为 500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 电子束辐照对 PCL 交联程度的影响

(1) 堆叠辐照对实际接收交联剂量的影响。

高能电子束辐照可以一次性对大量 PCL 制品进行交联,其交联效率高、整体成本低特征,使其

成为工业化实施中批量形状记忆 PCL 制品交联的最优选方案。在电子束辐照中,将 PCL 板材堆叠后进行交联可以显著提升加工效率,降低单一板材制品的辐照成本。但是,前人的研究已经证实,电子束在穿透目标材料的过程中,材料实际接收辐照剂量随材料厚度的增加而先上升后下降,这意味着堆叠在一起的 PCL 板材上下层实际接收辐照剂量有差异^[10]。理论上,导致该现象的原因是电子束入射到材料中,会与材料原子结构中的电子发生碰撞,进而产生次级电子,并引起次级电子的逐渐累积,由此使材料的接收剂量随着材料厚度的增加而增大,与此同时,电子束入射深度的增加也会伴随其能量的衰减,这就使材料的接收剂量在一定程度上上升后而出现下降^[11]。

笔者首先测试了 PCL 板材厚度与实际接收辐照剂量的关系,为工业化实现 PCL 板材堆叠后辐照交联提供数据参考。不同 PCL 堆叠层数下的实际接收辐照剂量如图 1 所示。

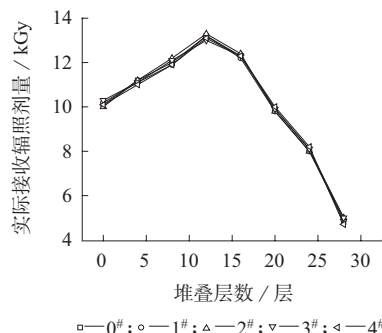


图 1 不同 PCL 堆叠层数下的实际接收辐照剂量

从图 1 可以看出,在施加理论辐照剂量为 10 kGy 的条件下,5 种 PCL 样品的实际接收辐照剂量呈现随板材堆叠厚度增加先上升而后下降的趋势,这与之前研究者所提出的理论模型一致^[11]。进一步观察可知,5 种样品在同样堆叠层数时的实际接收辐照剂量基本相同,说明 TMPTA 的用量对材料实际接收辐照剂量无影响,因此,针对加入不同剂量 TMPTA 的 PCL 样品,可设计同样的板材堆叠后辐照工艺。分析数据可知,对全部 0#~4# 样品而言,表层辐照剂量在 10~10.3 kGy 之间,与施加的理论辐照剂量基本相当,而第 12 层实际接收辐照剂量最高,在 13~13.3 kGy 之间,是表层辐照剂量的 1.3 倍左右。当样品堆叠厚度达到 20 层时,0#~4# 样品实际所接收的辐照剂量降低至 9.8~10 kGy,与表层接收的辐照剂量基本一致。之后,随堆叠厚度的进一步增加,样品的实际接收辐照剂量迅速下降。

计算堆叠后 0[#]~4[#] 样品各自表层与第 12 层实际接收辐照剂量之和,其值为 23.1~23.3 kGy,而 0[#]~4[#] 样品各自第 4 层及第 8 层实际接收辐照剂量之和为 23.1~23.4 kGy,两个求和数值基本相等,这既说明在 0~12 层 (0~24 mm) 内, PCL 板材实际接收的电子束辐照剂量随厚度增加基本呈现线性变化,也意味着将板材堆叠至 24 mm 厚,并进行整体的双面等量辐照可以实现全部板材辐照剂量的均匀化。该结果对实际工业化实施 PCL 电子束辐照交联中的堆叠方式最优化设计提供了重要参考。

(2) 辐照剂量对 PCL 交联程度的影响。

交联后的 PCL 分子形成网络状结构,难以被甲苯等溶剂溶出,宏观表现为凝胶状态。因此,测定辐照后 PCL 的凝胶含量是直观表征材料交联程度的有效方法。不同辐照剂量下 PCL 样品的凝胶含量如图 2 所示。

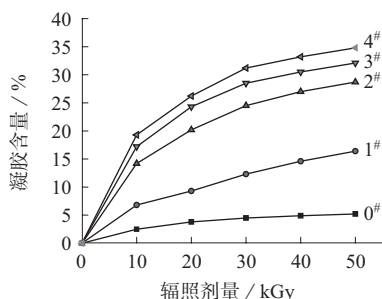


图 2 不同辐照剂量下 PCL 样品的凝胶含量

由图 2 可知,添加 TMPTA 后, PCL 在较低辐照剂量下即可获得较高的交联程度,交联效率提升显著,这意味着含不饱和双键的 TMPTA 能够改变 PCL 的交联方式,强化 PCL 的交联作用。理论上,纯 PCL 仅通过辐照引发产生的自由基相互交联,而 TMPTA 的不饱和双键在高能电子束作用下容易打开,参与到与 PCL 自由基结合中,以此起到多架桥交联的作用^[12]。观察各条曲线的趋势可知,在辐照剂量较低时,凝胶含量随辐照剂量增加而提高的幅度大,而高剂量辐照时,凝胶含量随辐照剂量增加而提高的幅度小。这说明 TMPTA 中的不饱和双键对电子束辐照敏感,在低辐照剂量时,由 TMPTA 打开不饱和双键参与的桥接交联对 PCL 的总体交联贡献巨大。进一步观察发现,在 PCL 所受辐射剂量相同的情况下,加入 TMPTA 更多的 PCL 中凝胶含量更大,这也证实了 TMPTA 参与到了 PCL 的交联中。相比而言, TMPTA 用量在 1% 以下时,随着 TMPTA 用量增加, PCL 交联效率提升较快,而 TMPTA 用量

进一步增加到 2% 时, PCL 的交联效率提升相对有限,因此,在工业化实施 PCL 电子束辐照交联中,加入 1% 的 TMPTA 相对合理。

(3) 辐照对 PCL 熔点的影响。

使用 DSC 分析仪对不同剂量辐照前后的 PCL 样品进行熔点分析,其结果见表 2。

辐照剂量 / kGy	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	61.2	61.3	61.4	61.1	61.3
10	61.3	60.6	60.3	60.2	60.4
20	61.1	60.4	59.7	59.7	59.8
30	60.8	60.3	59.3	59.4	59.2
40	61.0	60.1	59.0	58.8	58.8
50	60.7	60.1	58.9	58.8	58.6

从表 2 可以看出,随着辐照剂量的增加、TMPTA 用量的增大, PCL 熔点具有向低温方向移动的趋势。未经辐照及辐照后交联程度极低的 PCL 样品熔点普遍在 61℃ 以上,而交联程度相对较高的 PCL 样品熔点会降低至 60℃ 以下。这是由于 TMPTA 用量增多、辐照剂量增大都使材料的交联程度提高,而交联会导致 PCL 的结晶颗粒损伤和结晶受限,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 PCL 熔点随交联程度的增加而下降^[13]。该测试结果也提示,在工业化实施 PCL 电子束辐照交联中,使用 DSC 测定材料的熔点变化可以相对快速地定性确认材料的交联情况。

2.2 电子束辐照 PCL 的形状记忆特性分析

软化后塑性良好、定型后尺寸稳定、可反复塑形并记忆原始形状是形状记忆 PCL 制品最为宝贵的性能特征,也是其在医疗领域具有独特应用价值的重要原因。理论上,交联后的 PCL 在结晶熔点之上为高弹态,具体表现为可拉伸塑形;而在应力存在的状态下冷却,又能够冻结应力,具体表现为可固定外形;再升温到 PCL 结晶熔点以上时,此前施加的应力能够释放,变形自动回复,表现出形状记忆特性^[14]。在实际应用中,材料数次塑形后变形回复率及塑形固定后的形状固定率是评价形状记忆 PCL 材料品质的关键因素。

(1) 辐照对 PCL 变形回复率的影响。

在不同剂量辐照下 PCL 样品的变形回复率如图 3 所示。

从图 3 可以看出,未添加 TMPTA 的 0[#] 样品的变形回复率在 172% 以上,与材料的拉伸伸长率

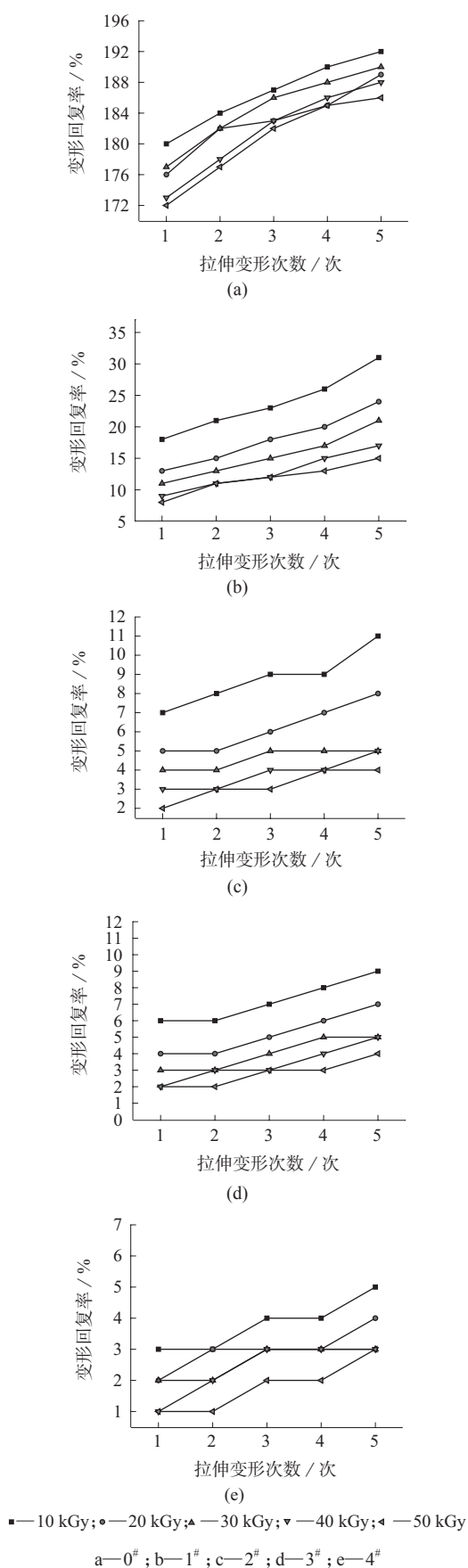


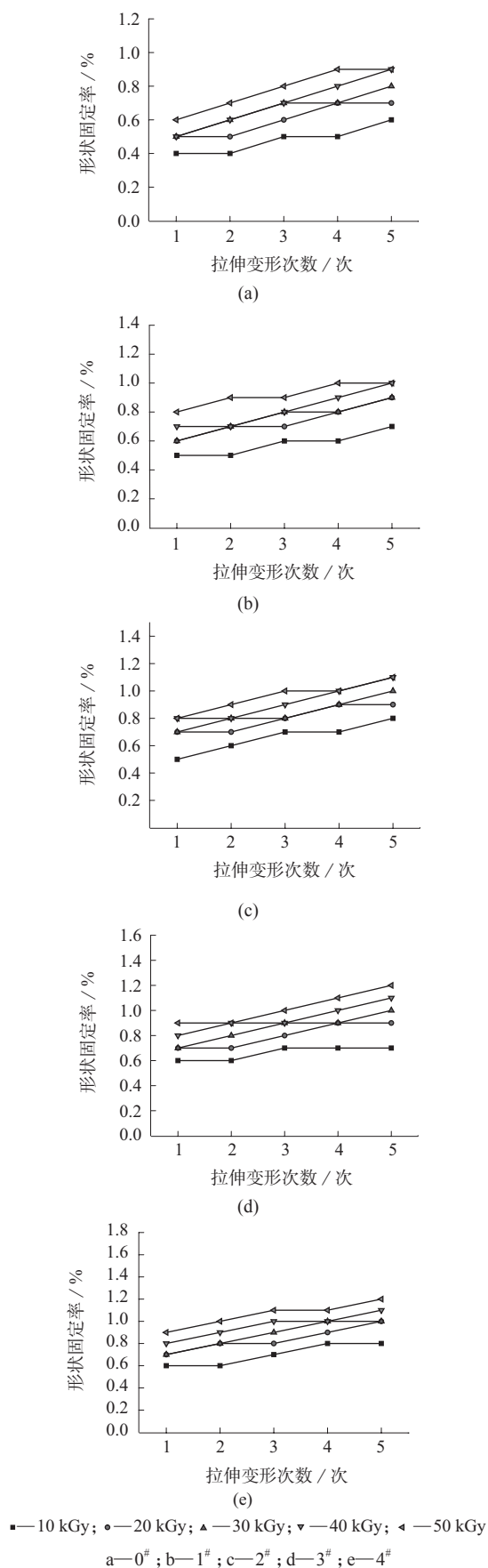
图3 不同辐照剂量下 PCL 样品的变形回复率

200% 接近,说明该材料几乎不具备回弹性。前文分析可知,0[#] 样品即使经 50 kGy 辐照后交联程度依然很低,而交联是赋予材料结晶熔点以上回弹性的关键因素。而加入 TMPTA 的 PCL 样品在 10 kGy 辐照后便可形成一定程度的交联,样品在结晶熔点以上基本具备弹性,首次拉伸后的变形回复率降低至 18% 以下,明显低于 0[#] 样品。由图 3 还可看出,随着交联助剂 TMPTA 用量及辐照剂量的增加,PCL 的变形回复率呈现下降趋势,这一趋势与材料交联程度逐渐增加的趋势相对应,进一步证实材料的交联程度直接影响其回弹性。进一步观察发现,随着拉伸变形次数的增加,材料的变形回复率也有所上升,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。材料在多次拉伸后依然具有较低的变形回复率,意味着其形状记忆特性良好,以此制成形状记忆制品具备反复塑形使用的可能。在工业化制备形状记忆 PCL 制品中,通常期望以较低的 TMPTA 添加量配合较低的辐照量来实现低变形回复率形状记忆制品的制备,笔者研究所展示的数据为工业化形状记忆制品的设计提供了参考。

(2) 辐照对 PCL 形状固定率的影响。

在不同剂量辐照下 PCL 材料的形状固定率如图 4 所示。

从图 4 可以看出,研究的几种 PCL 样品形状固定率相差不大,首次拉伸后的形状固定率全部低于 1%,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,保持形状不发生显著变化。进一步对比发现,随着交联助剂 TMPTA 用量及辐照剂量的增加,也就是随着 PCL 交联程度的提升,PCL 材料的形状固定率有一定增大。前文已经证实,PCL 交联程度的提升将导致其弹性提高、结晶度下降,以上变化都不利于材料冷却塑形后保持尺寸稳定。此外,随着塑形次数的增加,PCL 材料的形状固定率也呈现小幅上升的趋势,这同样与塑形过程中材料结构的破坏有关。较低的形状固定率意味形状记忆制品塑形后能够保持尺寸稳定,精确定型,这也是具有实际应用价值的形状记忆制品所必须具备的一项性能。在工业化制备形状记忆 PCL 制品中,通常期望材料兼具较低的变形回复率与形状固定率。笔者的研究充分展示了不同辐照剂量及 TMPTA 用量下所制成形状记忆 PCL 材料的变形回复率与形状固定率的具体参数,可为工业化实施提



供借鉴。

2.3 电子束辐照 PCL 的力学性能分析

PCL 在弹性态和定型态下的力学性能直接影响材料的应用范围与应用效果,对不同剂量辐照下的 PCL 样品进行常温与 70℃ 下力学性能测试,分析了辐照交联对 PCL 力学性能的影响。

(1) 辐照对 PCL 常温拉伸强度的影响。

在常温状态下,形状记忆 PCL 制品处于定型态,此时材料的强度决定了 PCL 制品抵抗外界作用的能力。对不同剂量辐照的 PCL 样品进行拉伸强度测定,结果见表 3。

表 3 不同剂量辐照的 PCL 样品的拉伸强度 MPa

辐照剂量 / kGy	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	18.9	18.7	18.8	18.7	18.6
10	19.1	18.9	19.1	19.0	19.0
20	19.0	19.2	19.4	19.2	19.3
30	19.2	19.3	19.5	19.4	19.6
40	19.2	19.3	19.5	19.6	19.8
50	19.3	19.4	19.7	19.7	19.8

由表 3 可以看出,随着辐照剂量的增加, PCL 样品的拉伸强度都略有上升。理论上, PCL 的交联网络适当形成相当于增加了 PCL 分子链的枝化程度,对 PCL 起到增强的作用,但是,辐照也会破坏 PCL 分子链的结构,引起 PCL 分子链的断裂,对 PCL 造成辐照损伤,致使 PCL 的拉伸强度下降^[15]。当施加的辐照剂量在 50 kGy 以下时,整体辐照剂量不高,交联网络形成对 PCL 拉伸强度的正面影响高于辐照对 PCL 拉伸强度的负面影响,因此 PCL 表现出拉伸强度随着辐照剂量的增加而上升的特征。对比而言,4[#] 样品的拉伸强度随着辐照量增加上升幅度最大,这是由于 4[#] 样品添加的 TMPTA 用量更多、交联程度随着辐照剂量的增加提高更快所导致。

(2) 辐照对 PCL 在弹性态下定伸应力的影响。

在 70℃ 下,形状记忆 PCL 制品处于弹性态,此时材料在不同应变下的强度决定了 PCL 制品进行特定尺寸塑形时所需施加的作用力。对不同剂量辐照后的 PCL 样品进行伸长率为 100% 及 300% 下的定伸应力测定,结果见表 4。

表 4 不同剂量辐照的 PCL 样品的定伸应力 MPa

辐照剂量 / kGy	伸长率									
	100%					300%				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
10	/	0.07	0.13	0.17	0.20	/	0.16	0.31	0.45	0.54
20	/	0.09	0.22	0.27	0.30	/	0.19	0.58	0.70	0.89
30	/	0.10	0.29	0.32	0.34	0.06	0.24	0.85	1.02	1.08
40	/	0.12	0.33	0.36	0.37	0.07	0.29	1.01	1.16	1.23
50	0.05	0.14	0.39	0.41	0.41	0.09	0.33	1.22	1.31	1.30

由表4可以看出,对于0[#]样品,由于其辐照50 kGy后交联程度依然很低,因此其弹性态的定伸应力极低,部分100%和300%定伸应力甚至无法检测到。对比1[#]~4[#]样品可见,随着辐照剂量及TMPTA用量的增加,样品的100%及300%定伸应力上升显著,且其变化趋势与材料凝胶含量的变化趋势基本相同。在弹性态下,交联点数目的增多加强了材料拉伸过程中抵抗分子形变的作用,宏观表现为增加交联程度就会提升材料的定伸应力^[16]。定伸应力的测试结果也提示研究者,提升PCL的交联程度固然可以改善材料的形状记忆效果,但是也会导致材料塑形更加费力。在医用定位及固定领域,材料弹性态下具有较高的定伸应力往往意味着材料会为患者带来压迫感,甚至造成某些二次损伤。因此,在保证制品变形回复率满足要求的条件下,设计定伸应力更低的形状记忆PCL制品是工业化实施中所需考虑的关键问题。

3 结论

(1) 交联助剂TMPTA能够在电子束辐照下通过其多个不饱和双键的打开,参与到PCL的交联中,以此提升PCL的交联程度,尤其是能够大幅提升在较低辐照剂量下PCL的交联程度,在工业化实施过程中,PCL中添加TMPTA的推荐量为1%。

(2) PCL交联程度的提升能够显著降低材料的变形回复率,同时提高材料弹性态下的定伸应力,而PCL材料定型态下的拉伸强度及材料的形状固定率则受交联程度影响较小。

(3) 工业化实施中,可以将PCL板材堆叠至24 mm,进行双面等量辐照交联,此时各板材所接收实际辐照剂量基本相当。

参考文献

- [1] Kotcharat P, Chuysinuan P, Thanyacharoen 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.
- [2] El Fawal G, Hong Huoyan, Mo Xiumei, et al. Fabrication of scaffold based on gelatin and polycaprolactone (PCL) for wound dressing application[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 63.doi:10.1016/j.jddst.2021.102501.
- [3] Karimipour-Fard P, Jeffrey M P, Taggart H J, et al. Development, processing and characterization of polycaprolactone / nano-hydroxyapatite / chitin-nano-whisker nanocomposite filaments for additive manufacturing of bone tissue scaffolds[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2021, 120.doi:10.1016/j.jmbbm.2021.104583.
- [4] Mi Hao-Yang, Jing Xin, Galip Y, 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(24):68,67.
Wang Pei, Zhang Yanqing, Zhao Wei. Research progress of shape memory polycaprolactone materials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017(24):68, 67.
- [6] 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(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(9):1-7.
- [7] 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(7):111-117.
Shen Xuelin, Zhu Guangming, Yang Pengfei. Biomedical shape memory polymer[J]. Journal of Materials Engineering, 2017(7):111-117.
- [8] Malinowski R. Mechanical properties of PLA / PCL blends cross-linked by electron beam and TAIC additive[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 662:91-96.
- [9] 陈义珍,李明,陈克胜,等.辐射变色薄膜剂量计性能测试及加速器应用[J].宇航计测技术,2017(5):10-16.
Chen Yizhen, Li Ming, Chen Kesheng, et al. Performance test and the application on the accelerator of the radiochromic film[J]. Journal of Astronautic Metrology and Measurement, 2017(5):10-16.
- [10] 丁瑞.电子束辐照水处理反应器水动力特性及性能优化研究[D].北京:清华大学,2016.
Ding Rui. Study on the hydrodynamic behavior and performance optimization of electron beam water treatment reactor[D]. Beijing:Tsinghua University, 2016.
- [11] 陈志军,戚文元,颜伟强,等.10MeV电子直线加速器辐照工艺确定的简便方法及其应用[J].核农学报,2016(4):755-763.
Chen Zhijun, Qi Wenyan, Yan Weiqiang, et al. Development of an easy and effective method for 10MeV linear accelerator irradiation and its application in food process[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2016(4):755-763.
- [12] 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(10):4-7.
Song Xinyue, Zhu Guangming, Wang Zongyao, et al. Chemical crosslinking of polycaprolactone and its shape memory behavior[J]. China Adhesives, 2016(10):4-7.
- [13] 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(2):214-222.

曲强度和比侧压强度减小;在夹芯复合结构厚度为 6 mm 条件下,随着芯层面密度的增加,夹芯复合结构的比弯曲强度先增大后减小,比侧压强度先减小后增大。

(3) 夹芯复合结构的弯曲破坏形式是面板破坏和芯层分层;侧压破坏形式是压缩 / 弯曲破坏。

参考文献

- [1] Rayjide G R, Rao G V R S. Study of composite sandwich structure and bending characteristics—A review[J]. International Journal of Current Engineering and Technology, 2015, 5(2):797–802.
- [2] 范子杰, 桂良进, 苏瑞意. 汽车轻量化技术的研究与进展 [J]. 汽车安全与节能学报, 2014(1):1–16.
Fan Zijie, Gui Liangjin, Su Ruiyi. Research and development of automotive lightweight technology[J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2014(1):1–16.
- [3] 熊健, 杜昉桐, 杨雯, 等. 轻质复合材料夹芯复合结构设计及力学性能最新进展 [J]. 宇航学报, 2020(6):749–760.
Xiong Jian, Du Yuntong, Yang Wen, et al. Research progress on design and mechanical properties of lightweight composite sandwich structures[J]. Journal of Astronautics, 2020(6):749–760.
- [4] 孙立坤. 连续 / 长玻璃纤维增强塑性复合材料生产工艺的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
Sun Likun. Study on production technology of continuous / long glass fiber reinforced thermoplastic polymer composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [5] Jung G, Mitschang P, Park C. New GMT material suitable for various polymers and high glass fibre content[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2015, 44(3):117–122.
- [6] Belingardi G, Beyene A T, Jichuan D. Energy absorbing capability of GMT, GMTex and GMT-UD composite panels for static and dynamic loading-experimental and numerical study[J]. Composite Structures, 2016, 143:371–387.
- [7] 刘拥华, 孙斌, 戴干策. 长纤维增强 PP-GMT 片材膨胀化行为研究 [J]. 中国塑料, 2004(2):44–47.
- [8] Dittmar H, Plaggenborg H. Lightweight vehicle underbody design[J]. Reinforced Plastics, 2019, 63(1):29–32.
- [9] 黄君. 轻质热塑性复合片材微结构及其性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2008.
Huang Jun. Microstructure and properties of lightweight reinforced thermoplastic laminates[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2008.
- [10] 潘羽, 丁先锋. 聚苯硫醚 / 玻璃纤维轻质复合材料制备及性能研究 [J]. 产业用纺织品, 2019(4):7–10.
Pan Yu, Ding Xianfeng. Preparation and properties research of polyphenylene sulfide / glass fiber lightweight composites[J]. Technical Textiles, 2019(4):7–10.
- [11] Saad N A, Hamzah M S, Hamzah A F. Study of fatigue behavior of composite materials with the basis of Polyphenylene sulfide (PPS) reinforced with glass fiber and carbon[J]. International Journal of Engineering and Technology, 2013, 3(4):467–475.
- [12] Yasuda H, Chiba Y, Ishikawa M. Effect of the glass fiber length on the mechanical properties of long glass fiber reinforced polyphenylene sulfide[J]. Journal of polymer engineering, 2011, 31(5):427–434.
- [13] Wang Shiyu, Zhou Zhengong, Zhang Jiazhen, et al. Effect of temperature on bending behavior of woven fabric-reinforced PPS-based composites[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(24):13 966–13 976.
- [14] Solfiti E, Solberg K, Gagani A, et al. Static and fatigue behavior of injection molded short-fiber reinforced PPS composites: Fiber content and high temperature effects[J]. Engineering Failure Analysis, 2021, 126.doi:10.1016 / j.engfailanal.2021.105429.
- [15] 方荀. 新型热塑性复合材料的结构设计及制造过程的数值模拟 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
Fang Xun. Structural design of new thermoplastic composites and numerical simulation of manufacturing[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [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.
- [16] 张刚刚. 新型绿色交联弹性体的设计、制备与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
Zhang Ganggang. Design, preparation and performance of novel and green cross-linked elastomer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.

(上接第 27 页)

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(2):214–222.

- [14] 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(10):72–75.
Li Ying, Zuo Long, Chen Baoshu. Shape memory and mechanical properties of polyurethane / polycaprolactone blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017(10):72–75.