

## 辐照对聚己内酯性能的影响

朱光明 梁国正 狄西岩 於秋霞

(西北工业大学化工系 西安 710072)

**摘要** 研究了不同分子量的聚己内酯的辐照特性,聚己内酯(PCL)的分子量越大,辐射交联所需的凝胶化剂量越低。结果表明,溶胶分数  $s + \sqrt{s}$  与  $1/D$  的关系很好地符合 Charlesby-Pinner 关系式,说明 PCL 的辐射交联属于无规交联。辐射交联对 PCL 的力学性能影响显著,辐射剂量越大,拉伸强度和断裂伸长率下降越多,但分子量较高的 PCL 的抗张强度受辐射剂量的影响较小。动态力学分析(DMA)分析表明,聚己内酯辐照交联后的弹性模量和耐热性能显著提高。

**关键词** 聚己内酯,辐射交联,无规交联

中图分类号 069

在 20 世纪,合成高分子材料的发展和广泛应用成为人类物质文明进步的重要标志之一。与此同时,大量的高分子材料废弃物,由于难以降解,日积月累造成的“白色污染”,也成为危害地球环境的严重公害之一。随着人类环保意识的不断增强,研究和开发可生物降解的高分子材料成为科技工作者特别是化学工作者所面临的重大挑战之一。经过人们不断地努力,有许多可生物降解的塑料发展了起来。概括起来,主要有三类:(1)合成聚合物与天然高分子材料(如淀粉、谷壳等)的共混;(2)天然高分子的改性;(3)合成的可降解脂肪族聚酯等。其中第一类是科学上的误区,因为降解的仅是混进去的淀粉等天然高分子,而合成聚合物(如聚乙烯等)在淀粉的降解过程中并没有降解,生成的聚乙烯碎片与颗粒不易回收,反而造成合成聚合物用量的增加,产生更多的白色污染。这种方法还值得科学界认真研究和反思。第二、第三类是可以真正完全生物降解的高分子材料,其中脂肪族聚酯近年来发展很快,先后合成出了聚羟基丁酸酯(PHB)、聚 3-羟基丁酸和 3-羟基戊酸共聚物(PHBV)、聚琥珀酸丁二酯(PBS)、聚己内酯(PCL)等。其中 PCL 和其它聚酯相比,降解速率适当,是今后最有前途用于大规模生产可生物降解纤维和薄膜的材料之一<sup>[1]</sup>。

PCL 是由己内酯单体经配位聚合或阳离子开环聚合而成,在泥土中会缓慢降解,12 个月会失去 95%,但在空气中存放 1 年观察不到降解,可用作农膜,肥料、药物的控制释放制品及骨科固定材料等。PCL 材料的外观特征很像中密度聚乙烯,乳白色结晶性聚合物,具有蜡质感。PCL 的加工工艺和 PE 也

很相似,可以采用加工聚乙烯的设备进行加工成型,如挤出、吹膜等。但 PCL 的一个严重缺陷是它的熔点非常低,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。辐射交联技术是一种提高聚合物的耐热性、强度、尺寸稳定性等性能的重要途径之一,已成功应用于聚乙烯、聚乙烯-醋酸乙烯共聚物等的改性<sup>[2]</sup>。本工作研究了不同分子量的聚己内酯的辐射交联规律及辐射交联对其热性能、力学性能的影响。

### 1 材料和方法

#### 1.1 原料及样品的制备

样品编号为 H4、H5、H7 的 PCL,由日本大赛璐公司生产,相应的数均分子量分别为  $4 \times 10^4$ 、 $5 \times 10^4$  和  $7 \times 10^4$ 。将颗粒状的样品放在烘箱中干燥 6h,然后称取一定的量,放在不锈钢模具中,70 加热 5min,融化后 2MPa 热压 3min,转到冷的压机上 2MPa 加压,自然冷却到室温,制成 2mm 的试片。

#### 1.2 辐照

将压制出的试片裁切成所要求的试件后,封装于聚乙烯薄膜袋内,在限量空气的条件下用  $\gamma$  射线辐照不同的剂量。辐照源为  $^{60}\text{Co}$  板源,剂量率为  $5 \times 10^3 \text{Gy/h}$ 。

#### 1.3 性能测试

1.3.1 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 48h

陕西正源科技发展基金(2001MP-02)资助

第一作者:朱光明,男,1963年1月出生,1987年毕业于兰州大学,硕士研究生,应用化学专业,副教授

收稿日期:初稿 2002-06-21,修回,2002-08-13

以上。取出后用无水乙醇洗涤两遍，放真空烘箱中 50 24h 烘干。待冷至室温后称重，得凝胶含量

$$w_g = \text{凝胶重} / \text{原试样重} \times 100\%$$

1.3.2 力学性能 力学性能测试按 GB1039-92、GB1040-92 进行。拉伸速度 100mm/min，室温 12。

1.3.3 热性能 使用 Toyo Baldwin Co. Ltd. 生产的 DDV- -EA 型自动力学粘弹分析仪测试样品的弹性模量随温度的变化情况。升温速度 2 /min，频率 11Hz。

## 2 结果和讨论

### 2.1 辐射剂量对聚己内酯辐射交联的影响

测得了 3 种分子量的 PCL 辐照不同剂量时所生成的凝胶的含量，其结果如图 1 所示。从图 1 中可以看到，随着辐射剂量的增加，凝胶含量升高，但升高的趋势在 200kGy 后变缓。另外，还可以看到，在相同辐射剂量下，聚己内酯的分子量越大，生成的凝胶含量越多，越有利于辐射交联。

### 2.2 聚己内酯辐射交联的规律

用 Charlesby-Pinner 公式  $s + \sqrt{s} = p_0/q_0 + 1/(q_0 \mu_0 D)$  处理上述试验结果<sup>[3]</sup>，可以得到  $s + \sqrt{s}$  与  $1/D$  的关系，结果如图 2 所示。从图 2 中可见， $s + \sqrt{s}$  与  $1/D$  基本上呈线性相关。这说明聚己内酯的辐射交联符合无规交联规律。将直线外推到  $s + \sqrt{s} = 2$ ，可以得到不同分子量的 PCL H<sub>4</sub>、H<sub>5</sub>、H<sub>7</sub> 辐射交联的凝胶化剂量分别为 182、91 和 41kGy。由凝胶化剂量  $D_g$  可

以依据关系式<sup>[4]</sup>

$$D_g \times M_w = 0.48 \times 10^7 / G$$

求出不同重均分子量的 PCL 的交联 G 值。其中， $D_g$  的单位为 kGy。由直线的截距可以得到裂解与交联几率  $p_0/q_0$ ，这些结果一并列入表 1。

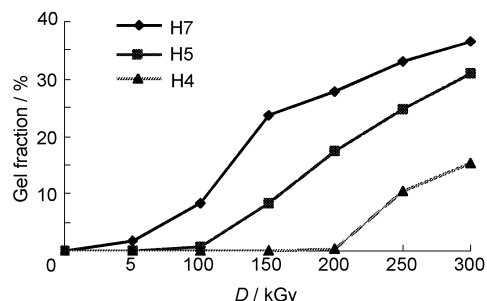


Fig. 1 Gel fraction of irradiated PCL against dose.

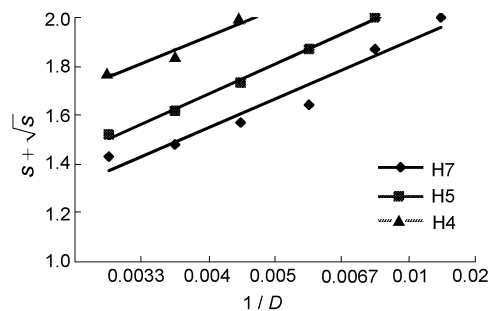


Fig. 2 Relation between  $s + \sqrt{s}$  and  $1/D$  irradiated PCL.

Tab.1 Gelation dosage and ratio of degradation to cross-linking of PCL with different  $M_w$ .

PCLs	Gelation dose / kGy	$p_0 / q_0$ (Ratio of degradation to cross-linking)	G / values
H4	182	1.65	0.066
H5	91	1.38	0.105
H7	41	1.25	0.167

由表 1 可见，分子量较高的 H7 容易交联，其凝胶化剂量只有 41kGy，而分子量比较低的 H4 凝胶化剂量比较高，需要 182 kGy。实际在辐照到 200 kGy 时才检测到凝胶。从裂解与交联几率的比值也可得到相同的结果，低分子量的聚己内酯的  $p_0/q_0$  比值较大，而高分子量的聚己内酯的  $p_0/q_0$  比值较小，说明随着分子量的增加，辐射交联的优势加大，即高分子量的 PCL 比低分子量的 PCL 更容易交联。总之，聚己内酯可以实现辐射交联，但从辐射交联的 G 值可以看出，辐射交联的效率并不高。可以通过改变辐照时的环境条件，如在真空或加热条件下进行辐

照来提高辐射交联的效果<sup>[5-7]</sup>。

### 2.3 辐射交联对聚己内酯力学性能的影响

PCL 辐照前后的力学性能列于表 2。由表 2 可见，在低剂量时，辐照对聚合物的强度影响不大，但随着辐射剂量的增加，PCL 的强度有不同程度的下降。特别是分子量比较低的 H4 对辐射更敏感，在辐射剂量 >100kGy 以后，抗张强度即随着辐射剂量的升高而逐步降低。达到 300kGy 时，强度已很低，只有 4.4MPa，宏观观察，其薄膜样品已极脆，用手指可拈成细粉。就不同分子量的 PCL 来看，其强度严重

受损的辐射剂量分别为, H4 : 100kGy , H5 : 200kGy , H7 : 300kGy。辐照对 PCL 的断裂伸长率的影响也非常明显,基本上,随着辐射剂量的升高,断裂伸长

率下降。就不同分子量的影响来看,和抗张强度一样,也是分子量越低,其断裂伸长率受辐照的影响越大,分子量越高,所受影响越小。

Tab.2 The effects of radiation dose on mechanical properties of PCL

Dose / kGy	H4		H5		H7	
	Ts / MPa	E / %	Ts / MPa	E / %	Ts / MPa	E / %
0	21.0	180	20.6	506.7	20.6	713.3
50	22.4	10.7	20.8	126.7	20.4	566.7
100	16.1	4	21.6	26.7	22.7	166.7
150	15.7	3.3	21.0	21.3	21.8	78
200	11.9	2	16.1	6	22.1	12.7
250	9.2	2	13.0	3.3	22.8	8.7
300	4.4	0	12.9	0	15.4	1.3

#### 2.4 聚己内酯辐射交联后的弹性模量随温度的变化

对不同辐射剂量的样品进行动态力学分析 (DMA) 的结果见图 3、图 4 和图 5 所示。从中我们可以得到以下几个结果: 第一, 聚己内酯辐射交联后的弹性模量略微升高。第二, 从图 3、图 4、图 5 中都可以看到, 对于未经辐照的聚己内酯来说, 在其结晶熔点附近, 由于结晶的熔化, 弹性模量会急剧降低。但随着辐射剂量的增加, 聚己内酯的弹性模量迅速下降的温度 (失强温度) 有所提高, 辐照 300kGy 的样品和未辐照时相比模量开始下降的温度提高近 20 。第三, 对于辐射较高剂量的 H4-300、H5-300、H7-200、H7-300 样品, 在较高温度时, 其模量下降 3—4 个数量级后, 显示出一个平台, 仍保持一定的强度。这说明聚己内酯在辐照较高剂量后, 加热到其熔点以上就不再熔融, 而是表现出高弹态的性能。利用这个特点, 可在高温时进行拉伸, 在外力存在时冷却到其结晶熔点以下, 可以制备成具有形状记忆性能的材料。第四, 在本研究所采用的不同分子量的范围内, 分子量对聚合物的模量的影响不显著, 但由于分子量不同的聚己内酯的辐照效应不一样, 即在相同剂量下, 分子量越大, 凝胶含量越多。因此, 分子量较大的聚己内酯, 其交联度较大, 耐热性能较好。

总而言之, 聚己内酯的弹性模量及其随温度的变化和聚己内酯的交联结构呈正相关关系, 交联度越大, 弹性模量越高, 耐热性能也越好。

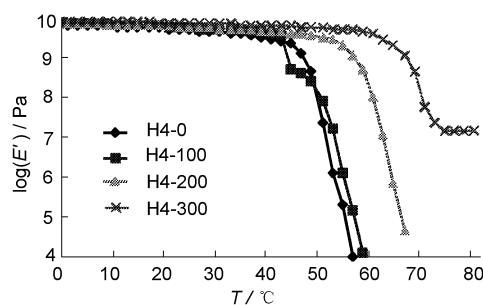


Fig.3 The DMA curves of H4s with different.

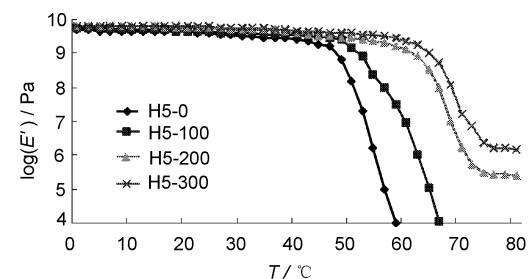


Fig.4 The temperature dependence of dynamic modulus for H5s with different dose.

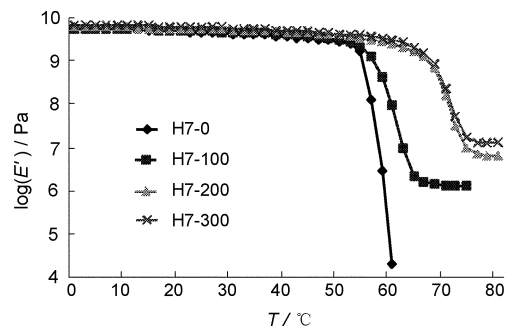


Fig.5 The DMA curves of H7s with different dose.

### 3 结论

聚己内酯在室温时的限量空气条件下可以实现辐射交联,但辐射交联的效率不高。PCL 的分子量越大,交联效率越高,其辐射交联的规律符合 Charlesby-Pinner 关系式。PCL 的抗张强度和断裂伸长率随辐射剂量的增加,有所降低,这主要是由于辐射引起的降解造成的。PCL 辐射交联后的耐热性能显著提高,在其结晶熔点以上 10—15 的范围内,弹性模量降低不大,并在更高温度时,显示出高弹态。

#### 参考文献

- 1 贺爱军. 化工新型材料, 2002, 30 (31): 1-6  
HE A J. New Chem Mater, 2002, 30 (31): 1-6
- 2 Charlesby A. Pergamon Press, 1960, 134-158
- 3 吴季兰, 戚生初. 辐射化学. 北京: 原子能出版社, 1993. 260-261  
WU J L, QI S C. Radiat Chem. Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 260-261
- 4 宋春雷, 姜炳政. 高分子学报, 2001, (5): 691-693  
SONG C L, JIANG B Z. Acta Polym Sin, 2001, (5): 691-693
- 5 邓鹏炆, 钟晓光, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(1): 1-6  
DENG P Y, ZHONG X G, SUN J Z. J Radiat Res Radiat Process, 1999, 17(1): 1-6
- 6 SUN Jiazhen, ZHANG Yuefang, ZHONG Xiaoguang, . Polymer, 1994, 35(13): 2881-2888

## THE EFFECTS OF $\gamma$ -RADIATION ON PROPERTIES OF POLYCAPROLACTONE

ZHU Guangming LIANG Guozheng DI Xiyan YU Qiuxia

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

ABSTRACT The  $\gamma$ -radiation effects on polycaprolactones with different molecular weight were investigated. It was concluded that PCL was able to be radiation cross-linked, and the dose of gelation decreased with the increasing of molecular weight. The relation between sol fraction  $s + \sqrt{s}$  and the reciprocal of radiation dosage ( $1/D$ ) meets Charlesby-Pinner formula. This indicates that the radiation cross-linking of PCL follows the theory of random cross-linking. Mechanical properties of radiated PCL were determined. The tensile strength and elongation at break declined with increasing doses, but the dose effects on tensile strength of high molecular weight PCL were as severe as low molecular weight PCL. Dynamic mechanical analysis showed that the heat distortion resistance and the temperature of abrupt drop point for tensile modulus  $E'$  increased markedly with the irradiation dose.

KEYWORDS Polycaprolactone, Radiation Cross-linking, Charlesby-Pinner relationship  
CLC 069