

# 用辐射方法制备 PCL/玻璃纤维布和 PCL/碳纤维布复合材料以及 它们的生物降解性研究

宋春雷 张文德 罗云霞

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

吉井文男

(日本原子力高崎研究所 高崎 370-1292)

**摘要** 观察了聚己内酯(PCL)/玻璃纤维布和 PCL/碳纤维布的机械性能的变化,通过对辐射交联的方法制备出了可生物降解聚合物涂覆纤维布复合材料。结果表明, $\gamma$ 辐射提高了复合材料的机械性能,这是由于所涂覆聚合物交联所产生的凝胶所致。在过冷态下通过 $\gamma$ 射线照射 270 kGy 的 PCL/玻璃纤维布复合材料的弯曲强度是未辐照样品的 1.5 倍,弯曲模量提高到 1.35 倍。通过酶降解试验和土埋法降解实验的研究,可以观察到降解导致了样品的失重。在酶降解试验中 23h 后,对于未交联材料涂覆的 PCL 完全降解掉,而交联样品中的 PCL 有 54% 的失重发生。同样,在土埋法降解实验中,交联和未交联样品在一定的土埋时间后,也产生了样品的失重。未交联样品的失重率大于交联样品,这是由于交联样品所含有的交联网络结构阻碍它的降解。

**关键词** 聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL),玻璃纤维布,碳纤维布,辐射交联,机械性能,生物降解性

**中图分类号** O631.3<sup>+</sup>4, O633.14

聚合物/纤维复合材料已经在建筑行业上被广泛应用。这种复合材料的主要特征是具有很高的断裂能,容易加工,成本低。纤维是很久以来就被广泛应用的一种工程材料的增强材料。到目前为止,用得最广泛的是玻璃纤维,因为它具有高强度、低密度、低成本和能用于许多特殊场合。碳纤维和其它的增强材料相比,在性能价格比上具有很大的竞争力。纤维材料是一种高强度材料,它可用来降低复合材料的成本,提高强度,生产优异性能的产品<sup>[1-4]</sup>。

大多数复合材料所使用的合成聚合物粘接剂都是非生物降解的。例如,环氧树脂、醇酸树脂、酚醛树脂等。非降解聚合物废弃后,保持在自然界中长时间不能降解,产生了严重的环境污染<sup>[5-7]</sup>。

辐射是一种很方便的手段,通过交联或接枝可以对聚合物进行改性,提高聚合物材料的性能。聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL)在过冷态下辐照,提高了它的耐热变形性<sup>[8]</sup>。聚丙烯(PP)通过辐照获得了高的熔化温度。辐射方法反应速度快、节省能量、无污染,是一种无损环境的工艺。

聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL)是一种线性的饱和型聚酯,一种半结晶聚合物,同时它还具有和通用塑料极为相似的物理机械性能。

本工作是通过辐射改进 PCL/玻璃纤维布和 PCL/碳纤维布复合材料,也是一种新复合材料的制备工艺。

中日合作研究项目

第一作者:宋春雷,男,1970年10月9日出生,1993年毕业于吉林工学院高分子化工专业,助理研究员

收稿日期:初稿 2001-12-26, 修回 2002-03-29

# 1 实验材料和方法

## 1.1 原料及制样

用在本实验中的聚ε-己内酯(PCL), PCL-H7, 日本 Daicel 公司产品, 数均分子量和重均分子量分别为  $1.28 \times 10^5$ 、 $2.19 \times 10^5$ , 氯仿溶剂, 化学纯(KANTO CHEMICAL CO., INC.). 制备复合材料所使用的玻璃纤维布和碳纤维布分别购于 Kameboh Co., Ltd Toray Industries Inc. 酶(Lipase AK)日本 Amano 公司购买的产品。

## 1.2 复合材料的制备工艺

在 40°C 的氯仿溶剂中加入一定量的 PCL 粒料, 然后震荡溶解一定时间使溶液成为均一溶液制成涂覆液。不同浓度涂覆液的粘度列于表 1, 20% PCL 溶液适于涂覆被用于本试验。尺寸为(12cm×12cm×0.01cm), 玻璃纤维布和尺寸为(12cm×12cm×0.02cm), 碳纤维布两面用一平板油刷均匀地涂覆上所制备的涂覆液。然后把涂覆好的纤维布挂在绳子上, 在室温下干燥 10h, 再通过热压制备复合材料。已经干燥的涂覆上 PCL 的 5 片或 10 片纤维布被热压成 1mm 或 1.5mm 厚的复合材料。对于 5 片或 10 片已经干燥的涂覆上 PCL 的玻璃纤维布用一个(10cm×10cm×0.1cm)隔板在 120°C 先预热 6min, 然后在 15MPa 压力下保持 3min。对于 PCL/碳纤维布复合材料, 则在 120°C 下预热, 再在同样温度下压制。压制成的片被冷却至室温, 然后切成(5cm×1cm×0.1cm), 尺寸准备辐照。

Tab.1 Viscosity of coating PCL solution of different concentrations

Concentration/%	10%	20%	30%
Viscosity/cP	814	7091	30976

Measured at 25°C

## 1.3 辐照

尺寸为(5cm×1cm×0.1cm)片被放进玻璃管中抽真空至  $10^{-3}$ Pa, 封管, 放入温控设备中, 在不同温度条件下用<sup>60</sup>Co γ 射线源辐照, 剂量率为 10kGy/h。

## 1.4 性能测试

复合材料的机械强度, 如弯曲强度使用 Instron 4302 型弯曲测试仪来测定。所测材料尺寸(5cm×1cm×0.1cm), 测定了 3 点, 压速 2mm/min。PCL 涂覆液粘度的测定是通过使用 EHD、TYPE 型粘度计(ToKyo KEIKI Co. Ltd.)在 25°C 下测定。

## 1.5 生物降解试验

酶法降解试验和户外土埋法降解试验都是通过测量辐照样品或未辐照样品在酶的作用后或土埋一定时间内的样品失重, 结构和力学性能来考察的。酶法降解试验是按照 Iwamoto 报道的试验方法来进行的<sup>[9]</sup>。首先, 尺寸为(10mm×10mm×1mm)样品在 50°C 的真空烘箱中干燥 20h, 称重  $W_0$ 。把样品侵入含有以下: 4.0mL、0.2mol/L 磷酸缓冲液 pH=7.0、1.0mL 0.1% MgCl<sub>2</sub> 表面活性剂、1.0mL (10mg) 酶, Lipase AK 混合反应溶液的试管中。在有温控水浴的震荡器中放置一定时间, 然后, 样品被取出。先用去离子水淋洗, 再用甲醇清洗后, 样品被放置在 50°C 的真空烘箱中干燥至平衡重得  $W_1$ , 计算失重率。户外土埋试验, 是把 1mm 厚的辐照和未辐照的哑铃形试片埋入含有 1/3 腐蚀土和 2/3 黑色花园土的塑料槽中, 距离表面 3cm, 以让氧气供给充足。从 1—4 个月不同的时期, 试片被从土壤中取出, 先用自来水洗净, 再用甲醇清洗。同样, 放在烘箱里干燥, 计算失重率。

样品的失重率根据下式计算

$$\text{失重}(\%) = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\%$$

$W_0$ 、 $W_1$  分别为降解前和降解后的样品重量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 凝胶含量对复合材料机械性能的影响

2.1.1 辐照对 PCL/玻璃纤维布复合材料机械性能的影响 表 2 所列出的是 PCL/玻璃纤维布复合材料在 3 种不同辐射条件下经 160kGy 的剂量照射后,复合材料的机械强度和凝胶含量的关系。在过冷状态下照射的复合材料获得了最高的弯曲强度和弯曲模量,而且涂覆的 PCL 在此种辐射条件下得到了最高的凝胶含量。图 1 和图 2 给出的是 PCL/玻璃纤维布复合材料在过冷状态下辐照其机械性能随辐照剂量的变化。可以看出,复合材料的弯曲强度和弯曲模量随着辐照剂量的增加而逐渐升高。和没有辐照的复合材料相比,当辐照剂量达到 270kGy 时,PCL/玻璃纤维布复合材料的弯曲强度达到未辐照之前的 1.5 倍,弯曲模量达到了 1.35 倍。PCL/玻璃纤维布复合材料的机械性能很大程度上依赖于 PCL 的凝胶含量。在以前的文章中<sup>[8]</sup>,PCL 在过冷态下辐照所得到的凝胶含量在几种照射状态(固态、熔融态、过冷态)中是最高的。因此,在过冷态下辐照 PCL/玻璃纤维布复合材料的改进是最有效的。

Tab-2 Mechanical properties of PCL/glass-fiber cloth reinforced composite, Dose 160kGy

Conditions of irradiation	Bending Strength/MPa	Bending Modulus/GPa	Gel fraction/%
25°C	107	7.9	8
45°C	112	8.2	37
Supercooled state <sup>(1)</sup>	146	10.7	65

<sup>(1)</sup> Irradiation at 45°C after melting at 80°C

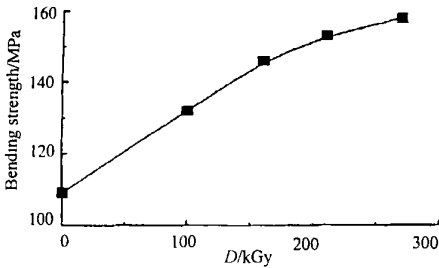


Fig-1 Bending strength of PCL/glass fibre reinforced composite, irradiated with different dose  
Irradiation at 45°C after melting at 80°C in vacuum

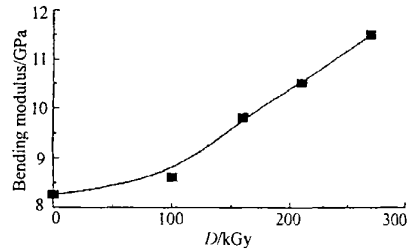
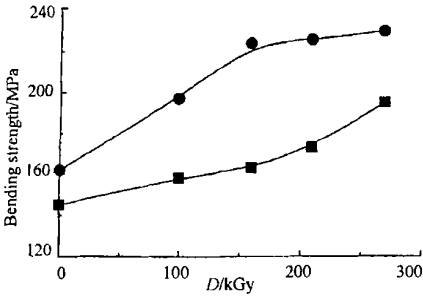
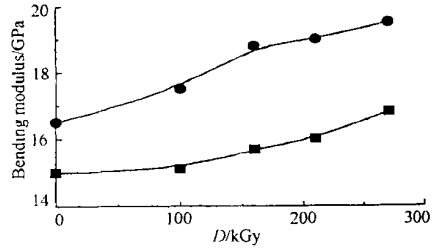


Fig-2 Bending modulus of PCL/glass fibre reinforced composite, irradiated with different dose  
Irradiation at 45°C after melting at 80°C in vacuum

2.1.2 辐照对 PCL/碳纤维布复合材料机械性能的影响 图 3 和图 4 所表示的是 PCL/碳纤维布复合材料在 45°C 下辐照机械性能和辐照剂量之间的关系。得到了和 PCL/玻璃纤维布复合材料类似的结果,复合材料的弯曲强度和弯曲模量随着辐照剂量的增加而逐渐升高,也同样由于辐射所形成的凝胶含量的增加。通过测定得到了在 100、160、210 和 270kGy 的剂量照射下,所得到的 PCL 交联后产生的凝胶分数分别为 38%、44%、53%和 56%。而且我们可以看到,通过 10 片涂覆有 PCL 溶液的材料所热压成的 1.5mm 厚的 PCL/碳纤维布,复合材料比 5 片涂覆有 PCL 溶液的材料所热压成的 1mm 厚的 PCL/碳纤维布,复合材料所获得的弯曲强度和弯曲模量高,这是由于 10 片材料的复合材料纤维部分所占的体积分数为 60%,而 5 片材料的复合材料纤维部分所得体积分数为 40%。



**Fig. 3** Bending strength of PCL/carbon fibre reinforced composite by irradiation at different dose  
Irradiation at 45°C in vacuum  
■. 5 plies to 1mm, ○. 10 plies to 1.5mm



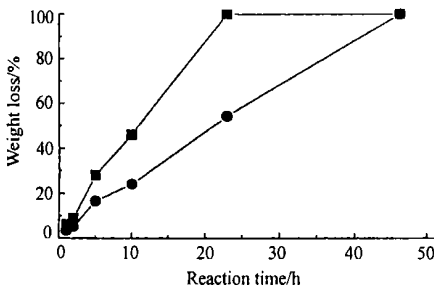
**Fig. 4** Bending modulus of PCL/carbon fibre reinforced composite by irradiation at different dose  
Irradiation at 45°C in vacuum  
■. 5 plies to 1mm, ○. 10 plies to 1.5mm

从以上的结果看,我们通过辐射交联制备了 PCL/玻璃纤维布,复合材料和 PCL/碳纤维布复合材料。在过冷态下辐照获得的 PCL/玻璃纤维布,复合材料和其它条件相比得到了最高的弯曲强度和弯曲模量,由于此种条件所得到的凝胶含量最高。在此条件下制得的复合材料有的机械性能不好,我们认为这是由于在预热过程中 PCL 的流动造成的,因此,PCL/碳纤维布复合材料是在 45°C 下辐照制备的。

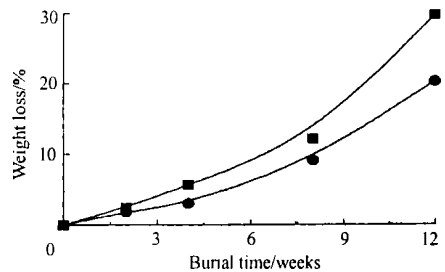
## 2.2 复合材料的生物降解性

复合材料是生物降解性聚合物— PCL 和玻璃纤维布、碳纤维布用辐射方法改性的,有必要去考察所制备复合材料的生物降解性。

**2.2.1 PCL/玻璃纤维布复合材料的酶降解性** 没有辐照和辐照后的复合材料中 PCL 在酶解实验中的失重率随侵入时间的变化见图 5。可以很清楚地看到,在没有辐照和辐照后复合材料中 PCL 的失重率随着反应时间的增加而增加,对于没有辐照的 PCL/玻璃纤维布复合材料的 10h 浸入后,PCL 失重了 46%,而辐照的 PCL/玻璃纤维布复合材料的 10h 反应后,PCL 失重 24%。经过 23h 的浸入,没有辐照的 PCL/玻璃纤维布复合材料的 PCL 失重 100%,辐照的 PCL/玻璃纤维布复合材料 PCL 失重了 54%。46h 后,两种材料中的 PCL 都消失了。没有辐照的复合材料的失重率大于辐照的复合材料,是由于辐照产生的交联网状结构造成的。



**Fig. 5** Enzymatic degradation of PCL/glass fibre reinforced composite during different immersion time  
Reaction temperature, 50°C  
■. 0kGy (0% gel), ○. 210kGy (69% gel)



**Fig. 6** The soil burial degradation of PCL/glass fibre reinforced composite  
■. 0kGy (0% gel), ○. 210kGy (69% gel)

**2.2.2 PCL/玻璃纤维布复合材料的土埋降解** 没有辐照和辐照后的复合材料的土埋降解实验结果见图 6。随着埋入时间的增长,没有辐照和辐照后复合材料的失重都逐渐增长。12

星期后,没有辐照的复合材料失重了 30%,而辐照后(凝胶含量 69%),失重了 20%,没有辐照的复合材料的失重率大于辐照的复合材料,也同样是由于辐照产生的交联网状结构造成的。而且,其它方面的因素如温度、湿度、氧气等也同样影响实验结果。通过辐射技术制备了生物降解聚合物/纤维布复合材料,该复合材料在使用后,聚合物能够降解,纤维布作为回收资源再利用。

## 参 考 文 献

- 1 Debois P H, Jacobs C, Jerome R *et al.* *Macromolecules*, 1991, **24**(9):2266—2270
- 2 Klemchuk P P. *Polym Degrad Stab*, 1990, **27**(2):183—202
- 3 杨惠娣. 国外塑料, 1996, **14**(3):11—20  
YANG H D. *World Plastics Chinese Report*, 1996, **14**(3): 11—20
- 4 *Plastics Engineering*, 1989, **45**(7):31—34
- 5 邱威扬, 王飞辆, 邱贤华等. 高分子通报, 2000, **12**(4): 77—82  
QIU W Y, WANG F D, QIU X H *et al.* *Polym Bull*, 2000, **12**(4): 77—82
- 6 Nykvist N B. *Plastics Polymers*, 1974, **42**(161):195—199
- 7 Fields R D, Rodriguez F, Finn R K. *J Appl Polym Sci*, 1974, **18**(12):3571—3579
- 8 Darwis D, Mitomo H, Enjoji T *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1998, **68**(4):581—588
- 9 Iwamoto A, Tokiwa Y. *Polym Degrad Stab*, 1994, **45**(2): 205—213

## PREPARATION OF PCL/GLASS FIBRE AND PCL/CARBON FIBRE COMPOSITES BY $\gamma$ RAYS IRRADIATION AND THEIR BIODEGRADABILITY

SONG Chunlei ZHANG Wende LUO Yunxia

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

FUMIO Yoshii

(*Takasaki Radiation Chemistry Research Institute, Japan Atomic Energy Research Institute,  
Watanuki-machi, Takasaki-shi, Gumma-ken 370-1292, Japan*)

**ABSTRACT** A new biodegradable polymer coating fibre cloth composites has been achieved by  $\gamma$  rays irradiation in the present study. The mechanical properties (Bending Strength and Bending Modulus) of poly ( $\epsilon$ -caprolactone), PCL/carbon or glass fibre composites were investigated.  $\gamma$  rays irradiation improved the mechanical properties of composites due to the formation of gel by crosslinking. PCL/glass fibre cloth reinforced composites by irradiation at supercooled state in vacuum with increasing dose up to 270kGy, the composites gave higher bending strength of 1.5 times and bending modulus of 1.35 times compared with unirradiated composites. PCL in composites degraded by microorganisms in soil burial test and enzymatic degradation test. The degradation led to a weight loss. During enzymatic degradation test, after 23h immersion there were a 100% PCL weight loss for the unirradiated composite and 54% PCL weight loss for the irradiated composite. Weight loss of PCL gradually increases with increasing burial time. After 12 weeks in burial time, weight loss of 30% PCL was achieved for the uncrosslinked composite, while, for crosslinked composite (gel content 69%), weight loss of 20% was achieved.

**KEYWORDS** Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL), Glass fibre cloth, Carbon fibre cloth, Irradiation crosslinking, Mechanical properties, Biodegradation

**CLC** O631.3<sup>+</sup>4, O633.14