http://pmse.scu.edu.cn

光热双响应形状记忆聚己内酯的制备与性能

张勇波，童大山，汪 艳
（武汉工程大学 材料科学与工程学院，湖北 武汉 430073）

摘要：形状记忆聚合物（SMPs）因其形变量大、形状恢复性能优异及刺激相应方式丰富等优点在医疗器械、航天航空等多个领域有着广阔的应用前景。文中以羧基化的多壁碳纳米管（MWCNT）为光热转换填料，采用过氧化二异丙苯（DCP）热引发聚己内酯（PCL）交联制备了羧基化MWCNT/PCL光热双响应形状记忆材料，研究了该复合材料的光热转换性能、形状记忆性能及力学性能等。结果表明，羧基化MWCNT的加入使得材料具备了光响应的特性，同时对力学性能也有一定的提升；当DCP和羧基化MWCNT的质量分数分别为1.5%和1%时，材料的形状固定率和形状回复率最优，分别为99.37%和98.53%，且在近红外光照射下30 s内便能回复原样，表现出优秀的形状记忆性能。相较于未交联的复合材料，拉伸强度从15.37 MPa提高到27.85 MPa，提高了81.85%，而断裂伸长率从1046.5%降低至982.48%，下降了6.12%。

关键词：形状记忆聚合物；聚己内酯；羧基化多壁碳纳米管；光热响应
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0154-06

形状记忆聚合物（SMPs）是一种可控的刺激响应型智能材料，能够在外界刺激（如热、光、电、磁场、溶剂等）下从临时形状回复到初始形状[1,2]。根据响应方式不同，SMPs可分为热致型SMPs[3,4]、光致型SMPs[5,6]、电致型SMPs[7]、溶剂SMPs[8]等。SMPs由于其可恢复性、刺激响应方式丰富及材料属性的多样化等优点在医疗器械、包装材料、航天航空等领域都有着很好的应用前景[9,10,11]。

聚己内酯（PCL）具有良好的生物相容性和生物降解性能，且降解速率适当，是一种理想的可生物降解材料[12]。PCL在交联之后，表现出良好的形状记忆性能，属于热致型SMPs[13]。赵硕[14]等通过巯基-烯点击化学法制备了不同分子质量的PCL交联网络，所有样品的形状回复率均可达到90%以上。王怡莹[15]等通过合成的梳状聚己内酯与六甲基二异氰酸酯(HDI)进行交联反应合成了一系列基于梳状结构的复杂交联聚己内酯(C-gPCL)，交联后的聚合物具有热致形状记忆效应，初始形变量为50%时，形状固定率可达99.6%，12 s即可回复形状且形状回复率可达98.8%。

目前，常见形状记忆PCL的驱动方式主要是热驱动，材料的形状记忆调控方式较为单调，且缺少远程控制能力，相比于热驱动，光驱动则具有非接触性、清洁性和可局部精确调控的优点。于鹏东[16]等将经过多巴胺修饰后的玻璃微珠加入到PCL/聚氨酯（TPU）基体中，不仅增强了复合材料的力学性能，还赋予了复合材料优异的光热效应，在808 nm近红外光照射下，在7 s内回复到初始形状。碳纳米管（CNT）具有良好的光热转换性能，将其加入聚合物后可以为材料提供光热转化能力[17]。然而原始的CNT不能很好地分散在基体中，因此可以通过将CNT功能化来改善其分散性[18]。本文在热致型

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0075
收稿日期：2023-06-19
基金项目：3D打印聚合物及复合材料广东省企业重点实验室2018B030323001）；武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金 (CX2022262)
通讯联系人：汪艳，主要从事3D打印高分子研究，E-mail: wangyan.wict@163.com

SMPs的基础上,利用CNT良好的光热转化性能制备了非接触式、可远程局部精确调控的光热性双响应SMPs。将羧基化的多壁碳纳米管(MWCNT)和PCL进行熔融共混,化学交联,赋予材料光热转换性能,从而制得光热双响应形状记忆PCL,为制备光热双响应形状记忆PCL提供了一种方法。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

PCL:Capa-6800,M_w=8×10⁴,瑞典帕斯托;过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC):工业品,湖南民合化工有限公司;羧基化MWCNT:纯度≥97.5%,中森领航科技有限公司;二甲苯:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

微型密炼机:QE-70A,武汉启恩科技发展有限责任公司;热压机:R-3221,武汉启恩科技发展有限责任公司;近红外光灯:飞利浦250W,深圳市安宏达光电科技有限公司;电子测温仪:IR01A, 深圳市迈斯泰克电子有限公司;扫描电子显微镜:HitachiS-530,日本JEOL公司;万能电子拉力机:TCS-2000,东莞高铁检测仪器有限公司。

1.2　复合材料的制备

将PCL与羧基化MWCNT(质量分数0%～5%)、DCP(质量分数0%～2.5%)、TAIC(质量分数2.5%)按照一定比例混合搅拌,放入密炼机中进行熔融共混10 min,设定共混温度为75 ℃,螺杆转速为50 r/min。待到自然冷却后得到羧基化MWCNT/PCL共混物。

将制好的共混物放入厚度为1 mm的模具中,用热压机在5 MPa的压力,不同温度条件下热压10 min后保压,冷却至室温,分别得到未交联的羧基化MWCNT/PCL复合材料片材(热压温度为80 ℃,DCP质量分数为1.5%,羧基化MWCNT质量分数为0～5%)和交联之后的复合材料片材(热压温度为145 ℃,羧基化MWCNT质量分数为1%,DCP质量分数为0～2.5%)。同时在80 ℃采用和上述相同的压力和时间制得规格相同的纯PCL片材作为空白对照组。

1.3　测试与表征

1.3.1　*扫描电镜分析*:将热压成型的哑铃样条放置于液氮中脆断后取出,对试样断裂面进行喷金处理,用扫描电子显微镜观察试样断面的微观形貌,操作电压为10 kV。

1.3.2　*光热转换性能测试*:将纯PCL片材和未交联的复合材料片材分别在220 W近红外光下照射100 s,每10 s用电子测温仪读取试样温度。

1.3.3　*凝胶含量测试*:取约0.25 g交联样品剪碎并用镍网包裹,然后放入以二甲苯为溶剂的回流装置中回流48 h,再将样品真空干燥至恒量,按式(1)计算凝胶含量(G)

$$G=\frac{m_0-(m_1-m_2)}{m_0} \tag{1}$$

式中:m_0——样品起始质量,g;m_1——样品、滤网等质量(萃取前),g;m_2——凝胶、滤网等质量(萃取烘干后),g。

1.3.4　*力学性能测试*:用哑铃型裁刀(75 mm×5 mm)将纯PCL片材和交联的羧基化MWCNT/PCL复合材料裁成哑铃型试样,按国标GB/T1040.1-2018测试试样的拉伸性能,拉伸速率为50 mm/min。

1.3.5　*形状记忆性能分析*:对交联的哑铃样条取中间30 mm进行标记,将样条浸没在100 ℃的甘油中加热2 min,之后趁热拉伸使样条标线间距达到60 mm,并在保持外力不变的情况下迅速放入0 ℃冰水混合物中保持1 min以固定临时形状,然后将冷却后的样条用近红外灯照射使其回复至形状不再发生变化。重复上述步骤10次,按式(2)、式(3)分别计算形状固定率(R_f)和形状回复率(R_r)

$$R_f=\frac{L_2-L_0}{L_1-L_0} \tag{2}$$

$$R_r=\frac{L_2-L_3}{L_2-L_0} \tag{3}$$

式中:L_0——样条标线之间的初始距离,mm;L_1——样条被趁热拉伸之后标线间的距离,mm;L_2——样条在冰水中冷却并撤去外力之后标线间距离,mm;L_3——红外光照射之后样条标线间距离,mm。

2　结果与讨论

2.1　羧基化MWCNT对复合材料性能的影响

由于羧基化MWCNT具有良好的光热转化能力,所以添加羧基化MWCNT能使复合材料的光热

转化效率得到提高，Fig.1是未交联的不同质量分数的羧基化MWCNT/PCL复合材料在近红外灯照射下的温度变化。纯PCL升温速度缓慢，当温度升高到PCL熔点附近时温度几乎不再变化。当在PCL中掺入一定量的羧基化MWCNT之后，复合材料的升温速度有了显著提高。但是随着羧基化MWCNT含量的增大，复合材料的升温速率并没有太大区别，都呈现出迅速升温至PCL熔点，然后在熔点附近稍微平缓一会儿之后又再次快速升温。这是因为掺入的羧基化MWCNT在PCL基体内发挥着“转换器”的作用，将光能转换为热能，使得复合材料的升温速率有了明显提高，随着羧基化MWCNT含量的提高，其有足够多的机会可以分布在聚合物基体中各处，因此无论是含有1%还是3%，5%的羧基化MWCNT，复合材料的升温趋势相差不大。

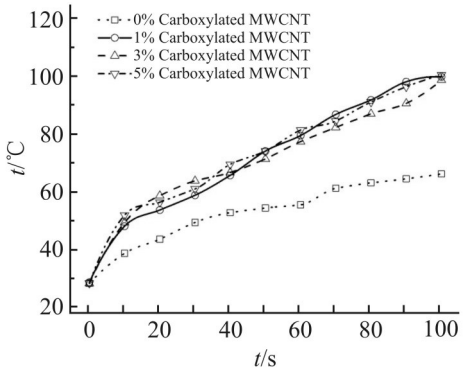


Fig. 1 Phtothermal effect of composites with different carboxylated MWCNT contents

Fig.2(a)是未交联的不同质量分数羧基化MWCNT复合材料的拉伸性能。纯PCL的拉伸强度和断裂伸长率分别为12.27 MPa和954.81%，随着羧基化MWCNT的加入，复合材料的拉伸强度和断裂伸长率出现了先增后减的趋势，当羧基化MWCNT质量分数为1%时有最大拉伸强度和断裂伸长率，分别是15.37 MPa和1046.54%，分别提高了25.26%和9.6%。羧基化MWCNT与PCL基体之间的界面相互作用对力学性能具有较大的影响，Fig.2(b)是羧基化MWCNT质量分数为1%时复合材料断面的扫描电镜图。当羧基化MWCNT质量分数为1%时，能够较为均匀地分散在PCL基体中，碳管之间的间隔不大，在外力作用下羧基化MWCNT起到了应力分散的作用，从而使复合材料的拉伸性能有一定程度的提高，但随着羧基化MWCNT掺入量的增加，碳管之间更容易出现聚集，在PCL基体中的分散性和相容性会有一定程度的变差，这就使得复合材料的拉伸性能下降。因此，以下实验羧基化MWCNT的质量分数均为1%。

2.2 DCP添加量对复合材料性能的影响

DCP作为引发剂使得羧基化MWCNT/PCL复合材料能够进行化学交联从而得到交联网状结构，Fig.3是不同DCP含量引发的交联复合材料的凝胶含量。复合材料的凝胶含量随着DCP含量的增加而增加，然后趋于稳定，当DCP质量分数为2%时，有最大凝胶含量84.85%。当DCP质量分数低于2%时，DCP含量相对较低，其引发的大分子自由基较少，交联的效率随着自由基的增多而增大，因此凝胶含量呈上升的趋势；当其质量分数高于2%时，过多的大分子自由基使得交联趋近于饱和状态，因此材料的凝胶含量趋于稳定，不再有太大变化。

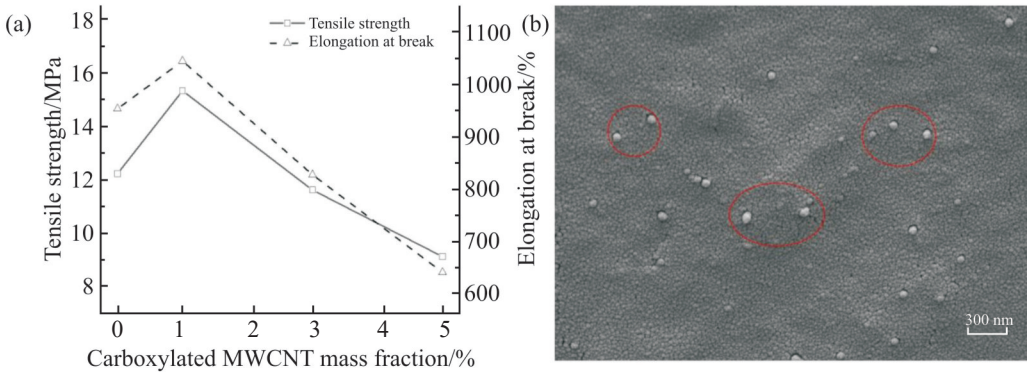


Fig. 2 (a) Tensile properties of composites with different carboxylated MWCNT contents; (b) SEM image of the composite with 1% carboxylated MWCNT

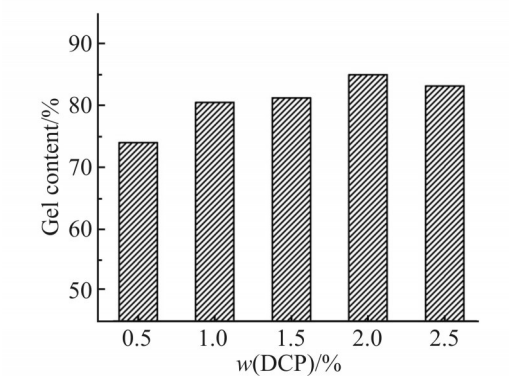


Fig. 3 Gel content of composites with different DCP mass fractions

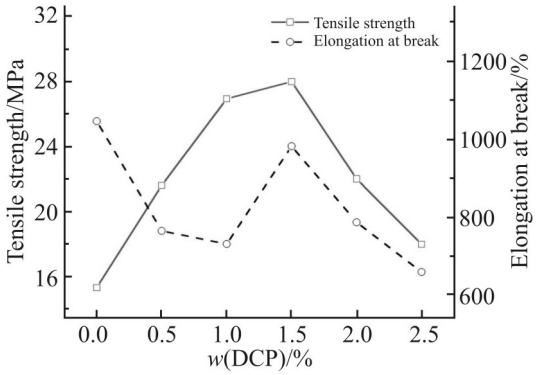


Fig. 4 Tensile properties of composites with different mass fractions of DCP

TAIC质量分数为2.5%时，DCP含量对羧基化MWCNT/PCL复合材料拉伸性能的影响如Fig.4所示。复合材料的拉伸强度和随着DCP含量的增加呈现先增大后减小的趋势。当DCP质量分数为1.5%时有最大拉伸强度，为27.95 MPa，相比较于不加DCP时，拉伸强度提高了81.85%；断裂伸长率整体呈现降低的趋势。在DCP含量较少的情况下，DCP引发材料内部发生交联形成了一定程度的三维网状结构，大分子链间的作用力增大，使得拉伸强度和断裂伸长率得到提高。但是，随着DCP含量的不断增多，材料内部的交联程度变大，形成的三维网状结构增多，使得大分子链之间相对运动的阻力变大，这就造成了材料拉伸强度和断裂伸长率在DCP含量较多时有所降低。

2.3　羧基化MWCNT/PCL复合材料的形状记忆性能

Fig.5是DCP、TAIC和羧基化MWCNT质量分数分别为1.5%，2.5%和1%时，交联复合材料样条初始形状、变形后的临时形状和在近红外光照射下的形状回复过程。从图中可以看出，样条在近红外光的照射下，从临时形状回复到初始形状所需的时间仅需不到25 s，且回复后的长度与初始长度几乎无差别，这就表明复合材料具有光热转换效率较高、样条响应快、形状回复率高的特点。

Fig.6是TAIC和羧基化MWCNT的质量分数分别为2.5%和1%时，不同DCP含量的羧基化MWCNT/PCL交联材料的形状记忆性能。由图知，R_r随着DCP含量的增加先增加后轻微减小，这是由于随DCP含量增加，材料的凝胶含量逐渐增高，材料的交联网状结构增多，熵弹性变大，当达到响应温度时，试样的R_r升高，在DCP质量分数为1.5%时有最大R_r，最大R_r为98.53%。随着DCP含量的增

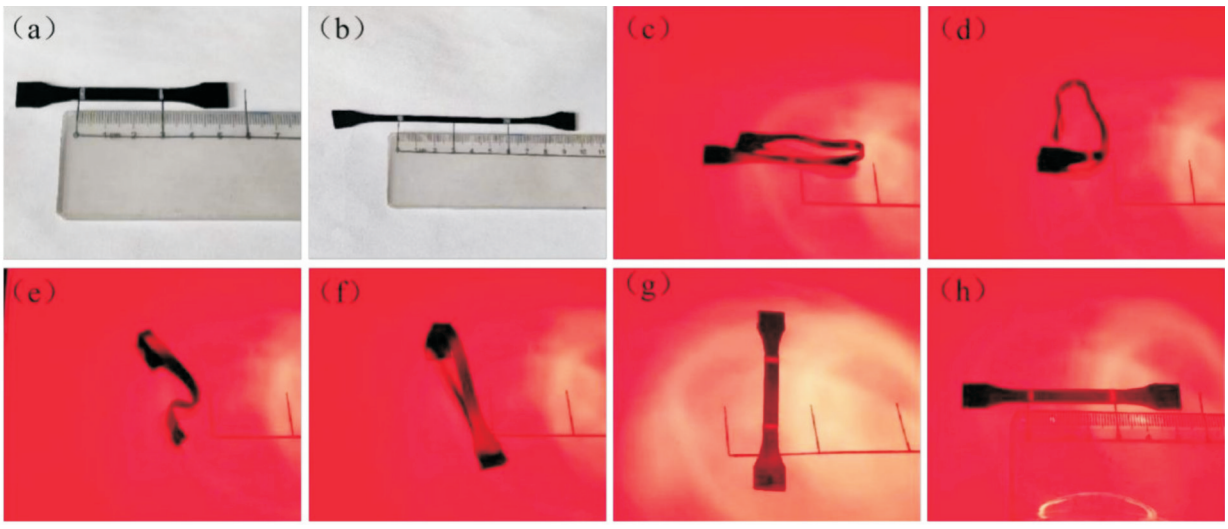


Fig. 5 Shape memory process of splines

(a): initial shape; (b): temporary shape; (c): 3 s; (d): 6 s; (e): 10 s; (f): 15 s; (g): 23 s; (h): length at 23 s

加，材料的R_f整体呈现出稳定的趋势，都在99%以上。因此，结合前面所述，为保持复合材料良好的力学性能和形状记忆性能，DCP的质量分数在1.5%时为最优。

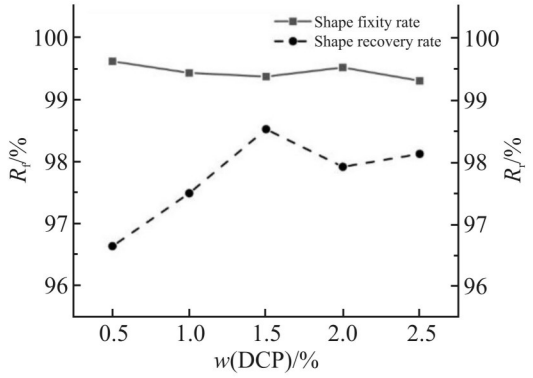


Fig. 6 Shape memory properties of composites with different contents of DCP

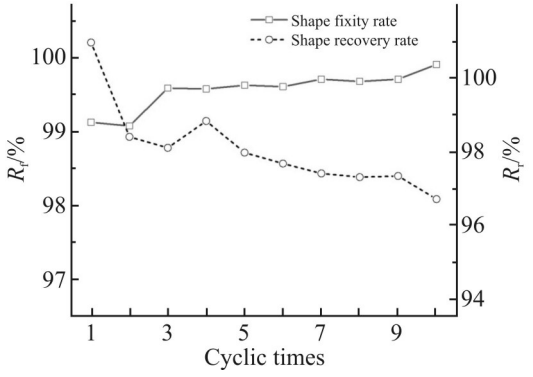


Fig. 7 Effect of cycle times on shape memory properties of composites

对DCP和TAIC的质量分数分别为1.5%和2.5%的交联后的羧基化MWCNT/PCL复合材料进行多次形状记忆循环测试，结果如Fig.7所示。由图可知，在10次循环测试之后，材料的R_f维持着相对稳定的趋势，并没有明显的变化；复合材料的R_r则是出现了明显减小的趋势，这是因为多次升温使得材料发生了一定程度的疲劳，失去了部分形状记忆功能。但从总体上看，10次循环之后材料的R_f均维持在99%以上，且R_f也维持在96%以上，可见复合材料具有十分优秀的形状记忆循环性能。

3 结论

以DCP为引发剂，TAIC为助交联剂，羧基化MWCNT为光热转换填料，制备了以PCL为基体的光热双响应SMP。羧基化MWCNT赋予了材料光响应的特征，同时材料的拉伸性能也得到了一定程度的提高。当DCP质量分数为1.5%、羧基化MWCNT质量分数为1%时，在近红外光刺激下复合材料的形状固定率和形状回复率高达99.37%和98.53%，且10次循环之后虽然形状回复率有一定程度的下降，但是仍然具有良好的形状记忆性能。本文为光热双响应PCL形状记忆材料的制备提供了一种简单且有效的方法。

参考文献:

[1] Liu T, Zhou T, Yao Y, *et al*. Stimulus methods of multi-functional shape memory polymer nanocomposites: a review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 100: 20-30.

[2] 张澜, 马愫倩, 王寒冰, 等. 形状记忆聚合物变形模式研究进展[J]. 化学学报, 2020, 78(9): 865-876.
Zhang L, Ma S Q, Wang H B, *et al.* Research progress of shape memory polymer deformation mode[J]. Acta Chimica Sinica, 2020, 78(9): 865-876.

[3] Mondal S. Recent developments in temperature responsive shape memory polymers[J]. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2009, 6: 114-119.

[4] Dayyoub T, Maksimkin A V, Filippova O V, *et al*. Shape memory polymers as smart materials: a review[J]. Polymers, 2022, 14: 3511.

[5] Herath M, Epaarachchi J, Islam M, *et al.* Light activated shape memory polymers and composites: a review[J]. European Polymer Journal, 2020, 136: 109912.

[6] Herath M, Epaarachchi J, Islam M, *et al*. Effects of selectively triggered photothermal particles on shape memory polymer composites: an investigation on structural performance, thermomechanical characteristics and photothermal behaviour[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2019, 30: 3124-3135.

[7] Xiao Y, Zhou S, Wang L, *et al*. Electro-active shape memory properties of poly (ε-caprolactone)/functionalized multiwalled carbon nanotube nanocomposite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 3506-3514.

[8] Shinde V V, Taylor G, Celestine A D N, *et al*. Fused filament fabrication 3d printing of self-healing high-impact polystyrene thermoplastic polymer composites utilizing eco-friendly solvent-filled microcapsules[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 3324-3332.

[9] Chan B Q Y, Low Z W K, Heng S J W, *et al*. Recent advances in shape memory soft materials for biomedical applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 10070-10087.

[10] Peterson G I, Dobrynin A V, Becker M L. Biodegradable shape memory polymers in medicine[J]. Advanced Healthcare Materials, 2017, 6: 1700694.

[11] Xin X, Liu L, Liu Y, *et al.* Mechanical models, structures, and applications of shape-memory polymers and their composites[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2019, 32: 535-565.

[12] Jing X, Mi H Y, Huang H X, *et al*. Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly (ε-caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 64: 94-103.

[13] 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 B J, Qian J, Meng Z, *et al.* Shape memory polycaprolactone sheet[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 38-42.

[14] 赵硕, 王琛, 杨杰, 等. 聚己内酯交联网络的构筑及其形状记忆效应[J]. 西安工程大学学报, 2022, 36(6): 46-53.
Zhao S, Wang C, Yang J, *et al.* Construction of poly(ε-caprolactone) cross-linked network and its shape memory effect [J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2022, 36(6): 46-53

[15] 王怡莹, 冷雪菲, 张稳稳, 等. 基于梳状结构的复杂交联聚己内酯的合成及形状记忆行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(4): 158-165.
Wang Y Y, Leng X F, Zhang W W, *et al*. Synthesis and shape memory behavior of complex cross- linked polycaprolactone based on comb structure[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(4): 158-165.

[16] 于鹏东, 关兴华, 王冬冬, 等. 新型光、热双响应形状记忆聚合物的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(6): 290-298.
Yu P D, Guan X H, Wang D D, *et al*. Preparation and properties of novel optical and thermal dual response shape memory polymers[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43 (6): 290-298.

[17] 朱琳, 徐梓航, 胡跃鑫, 等. 形状记忆聚合物/碳纳米管复合材料的进展[J]. 塑料, 2021, 50(1): 151-155.
Zhu L, Xu Z H, Hu Y X, *et al.* Progress in shape memory polymer/carbon nanotube composite[J]. Plastics, 2021, 50(1): 151-155.

[18] Sun Y, Teng J, Kuang Y, *et al.* Electroactive shape memory polyurethane composites reinforced with octadecyl isocyanate-functionalized multi- walled carbon nanotubes[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10: 964080.

Preparation and Properties of Photothermal Bi-Response Shape Memory Polycaprolactone

Yongbo Zhang, Dashan Tong, Yan Wang

(*Material Science and Engineering School, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China*)

ABSTRACT: Shape memory polymers (SMPs) have broad prospects in many fields such as medical devices and aerospace and so on due to their large shape variable, excellent shape recovery performance, and rich stimulation methods. In this paper, the carboxylated multiwall carbon nanotubes (MWCNT) were used as photothermal conversion filler on the basis of thermally initiated polycaprolactone (PCL) crosslinking with diisopropylbenzene peroxide (DCP). The carboxylated MWCNT/PCL photothermal response shape memory materials were prepared by melt blending method. The photothermal conversion properties, shape memory properties and mechanical properties of the composites were studied. The results show that the addition of carboxylated MWCNT makes the material have the characteristics of light response and improves the mechanical properties. When the mass fraction of DCP and carboxylated MWCNT is 1.5% and 1% respectively, the shape fixation rate and shape recovery rate of the material are the best, which are 99.37% and 98.53%, respectively. The material can restore its original shape within 30 s under near-infrared light irradiation, showing excellent shape memory performance. Compared with the uncrosslinked composite, the tensile strength is increased by 81.85% from 15.37 MPa to 27.85 MPa, while the elongation at break is decreased by 6.12% from 1046.5% to 982.48%.

Keywords: shape memory polymers; polycaprolactone; carboxylated multiwall carbon nanotube; photothermal response