

α -CHA/HDPE 和 α -CHA/gHDPE 生物复合材料的界面表征

Characterization on Interface of α -CHA/HDPE and α -CHA/gHDPE Composite for Biomaterials

左 奕^{1,2,3}, 李玉宝^{1,2,3}, 韩 劲^{1,2},
陈世途², 杨维虎^{1,2,3}, 吴 兰^{1,2}, 王华楠^{1,2}

(1 四川大学 纳米生物材料研究中心, 成都 610064; 2 四川大学 分析测试中心, 成都 610064; 3 科技部国家纳米生物医学材料产业化孵化基地, 成都 610041)

ZUO Yi^{1,2,3}, LI Yubao^{1,2,3}, HAN Jin^{1,2},
CHEN Shitu², YANG Weihu^{1,2,3}, WU Lan^{1,2}, WANG Huanan^{1,2}

(1 Research Center for Nano-biomaterials, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2 Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 3 National Incubation for Nano-biomaterials Industrialization of MST, Chengdu 610041, China)

摘要: 采用常压共溶复合工艺, 在溶液体系中合成了分散均匀的 α -CHA/HDPE, α -CHA/gHDPE 两种生物功能材料, 利用各种检测手段分析复合材料的界面结合状态。结果表明: α -CHA/HDPE 复合材料是简单物理共混; 而 α -CHA/gHDPE 复合材料则具有稳定的界面结合, α -CHA 与 gHDPE 两相界面间有化学键形成。

关键词: 生物功能材料; 纳米碳酸羟基磷灰石; 界面; 化学键合

中图分类号: TB39 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)12-0050-04

Abstract: Two functionalized biomaterials were prepared in solution system by a new method at normal atmosphere. They were nano-carbonate hydroxyapatite reinforced high density polyethylene composite (α -CHA/HDPE) and α -CHA reinforced maleic anhydride grafted high density polyethylene composite (α -CHA/gHDPE). The interface of composites was analyzed in terms of burning test, TEM, IR, XRD and Molau testing. The results showed that α -CHA/HDPE composite was simple mechanical mixed, but α -CHA/gHDPE composite had stable interface connection based on the chemical bonding as esterification and hydrogen bonding formed between the two phases.

Key words: functionalized biomaterial; nano-carbonate hydroxyapatite; interface; chemical bonding

磷灰石增强聚乙烯复合材料自 Bonfield 及其合作者开发后^[1,2], 研究者一直致力于改善非极性的聚乙烯与强极性磷灰石的两相界面结合状态, 以期制得功能性更好的生物材料。虽然用硅烷等表面改性剂对磷灰石进行表面修饰^[3,4], 但由于无机成分为粒径较大的磷灰石陶瓷颗粒, 无机/有机相界面仍难实现满意的结合。Fang 等^[5]采用医药级石蜡油浸泡的方法对材料界面进行改性, 获得了纳米级分散的磷灰石/聚乙烯复合材料, 但由于球磨法为固相分散过程, 复合材料由磷灰石富集区和聚乙烯富聚区交错构成, 妨碍了材料性能的进一步提高。

本研究将高生物活性的纳米碳酸羟基磷灰石浆

料在不同聚合物基——聚乙烯与结枝聚乙烯的溶液中进行复合, 制备出界面结合稳定、均一的纳米复合生物材料, 并对其进行表征。

1 实验

1.1 原材料

高密度聚乙烯 (High Density Polyethylene, HDPE) 由中国石油兰州石化公司生产; 马来酸酐接枝高密度聚乙烯 (Maleic Anhydride grafted High Density Polyethylene, gHDPE), 接枝率为 0.8%, 由广州市柏晨高分子新材料有限公司提供; 纳米碳酸羟基磷灰石晶体 (nano-Carbonate Hydroxyapatite, α -CHA)

浆液由本实验组通过湿法合成自制^[6]。

1.2 材料制备

将质量比为 1% 的碳酸羟基磷灰石浆液在 140 ℃, 0.3 MPa 水热处理 2h, 得到约 24% (质量分数) 的碳酸羟基磷灰石纳米晶体浆液。以乙醇部分置换浆液中水分后, 将其加入带有分水装置、搅拌装置和冷凝装置的三颈瓶中, 同时加入己酸乙酯和一定量聚乙二醇(PEG6000)。将温度逐步升至 100 ℃脱水和乙醇, 然后加入 HDPE, HDPE 与 β-CHA 的质量比为 6: 4, 在 120 ℃ 于搅拌条件下复合 4h, 取出试样, 用乙醇洗涤 6 次, 热去离子水洗涤 2 次, 并于 80 ℃干燥 48h 备用。gHDPE 与 β-CHA 的复合同上述方法, 制得 β-CHA / gHDPE 复合材料。

1.3 测试方法

用燃烧法对复合材料的均一性和 β-CHA 的含量进行测定; 用 JEM-100CX 透射电子显微镜(TEM) 观察材料的形貌及尺寸; 用 Philips X 射线衍射仪(XRD, Cu-Kα) 对粉末样品进行结构测试和粒径分析; 用 Nicolet 170SX 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR) 对粉末的基团进行分析; Molau 实验^[7] 观察材料的相界面结合情况。

2 结果与分析

2.1 燃烧实验

通过燃烧测试方法对复合材料的均一性和 β-CHA 的含量进行测定, 燃烧温度为 900 ℃。用公式 $\Phi = (W_2 / W_1) \times 100\%$ 计算 β-CHA 在复合材料中的含量。式中 W_1 为测试前样品质量(g); W_2 为燃烧后样品质量(g)。从同一批加工的复合材料样品中各随机抽取 3 份, 结果如表 1 所示。

表 1 复合材料的燃烧测试结果(T= 900 ℃)

Table 1 Results of burning test for composites at 900 ℃

Sample	No	Mass fraction of β-CHA / %	Average mass fraction of β-CHA / %
β-CHA / HDPE composite	1	41.16	41.20
	2	41.14	
	3	41.30	
β-CHA / gHDPE composite	1	40.59	40.54
	2	40.50	
	3	40.52	

表 1 为复合材料的燃烧实验结果。结果显示 β-CHA 含量非常接近, 表明碳酸羟基磷灰石均匀分散于高分子基体中, 复合材料具有良好的均一性。

2.2 TEM 分析

图 1a 为复合前的 β-CHA 晶体, 呈棒状, 直径为 15~ 25nm, 长度为 60~ 80nm。图 1b, c 为两种复合材料的 TEM 照片, 可见棒状的 β-CHA 晶体在复合材料中仍然保持纳米级状态分散在高分子基体中, 没有发生团聚, 与 HDPE 和 gHDPE 紧密结合在一起。因此可以认为 β-CHA / HDPE 和 β-CHA / gHDPE 复合材料是纳米均相复合材料^[8, 9]。

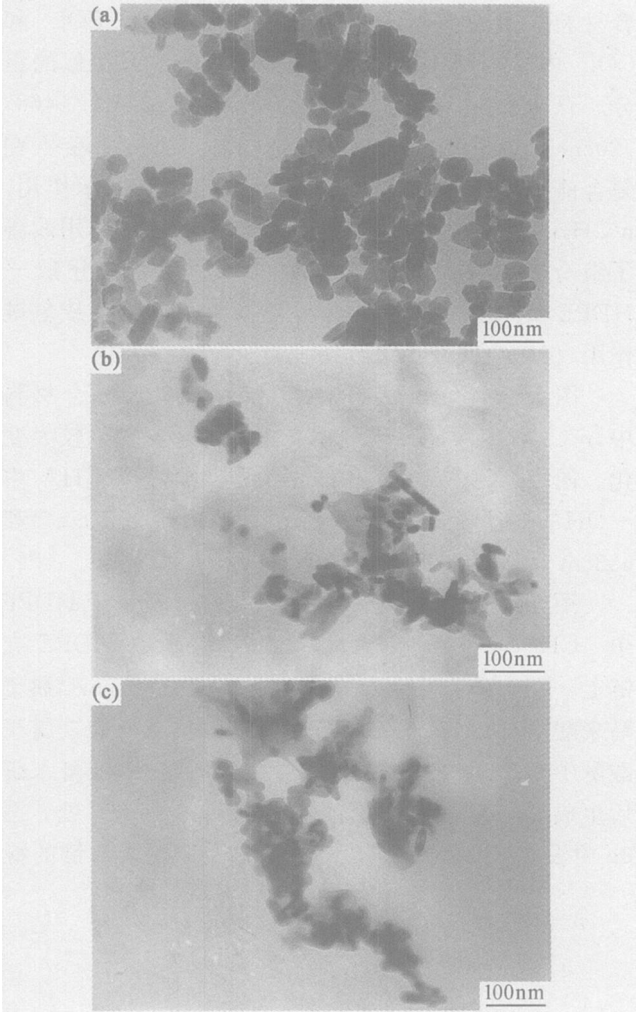


图 1 不同样品的 TEM 照片 (a) β-CHA 晶体;
(b) β-CHA / HDPE; (c) β-CHA / gHDPE

Fig. 1 The TEM photographs of different samples

(a) β-CHA crystals; (b) β-CHA / HDPE; (c) β-CHA / gHDPE

β-CHA 在复合材料中分散均匀与聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG) 的加入有关。聚乙二醇对 β-CHA 起表面改性作用, 在复合过程中 PEG 被高表面能的 β-CHA 所吸附, 由于流体力阻止颗粒接近, 在剪切流中互相作用的颗粒之间有一定的分散距离。因此, 低分子量的 PEG 消除了使 β-CHA 晶体团聚的架桥机理, 可以促进 β-CHA 在复合材料中的分散^[10, 11]。另一方面, PEG(6000) 与 HDPE 相容性较好, 它们的

长链可以互相缠绕^[12]。此外, PEG 与 gHDPE 含有相似的极性基团, 相互作用较强。因此, PEG 的加入不仅阻止了 π -CHA 的团聚, 促进其均匀分散, 还明显改善了 π -CHA 与高分子基体间的相容性, 增强了两者的相互作用。

2.3 IR 图谱

采用 KBr 压片法对所得粉末进行红外吸收光谱分析。图 2a-c 表明, π -CHA 和 HDPE 的谱峰在复合材料中变化不大。 π -CHA 具有 OH^- , PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的特征峰, 与人体骨磷灰石晶体含有相似的组分。HDPE 中 $-\text{CH}_2-$ 基团 (2919 , 2850 , 1468 , 720cm^{-1}) 及支链上 $-\text{CH}_3$ (1379cm^{-1}) 的特征峰^[13] 在复合前后变化不大, 没有与 π -CHA 产生化学作用。 π -CHA 与 HDPE 通过聚乙二醇的表面改性作用改善了组分相容性, π -CHA 以纳米状态均匀分散于 HDPE 基体中, 但两者之间没有产生化学键合或氢键作用, 仅以物理方式结合在一起。

图 2a, d, e 表明, 在 π -CHA/gHDPE 复合材料中, π -CHA 和 gHDPE 的谱峰相对复合前发生较大变化。图 2a 中 3572cm^{-1} 和 634cm^{-1} 属于 π -CHA 中 $-\text{OH}$ 的振动吸收峰, 复合后轻微移动到 3571cm^{-1} 和 633cm^{-1} , 峰的强度有所降低。

图 2b 中 2919 , 2850 , 1463 , 720cm^{-1} 属于 HDPE 中 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰, 1376cm^{-1} 是由 HDPE 支链上 $-\text{CH}_3$ 对称变形振动所致。 1865 , 1787cm^{-1} 属于马来酸酐(MAH) 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 1294cm^{-1} 属于酸酐中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动^[14, 15]。部分马来酸酐水解后生成羧酸, 其 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰出现在 1713cm^{-1} 处。图 2b 中没有在 $1580\sim 1640\text{cm}^{-1}$ 出现马来酸酐双键的特

征峰, 表明马来酸酐是成功接枝在 HDPE 分子链上的。

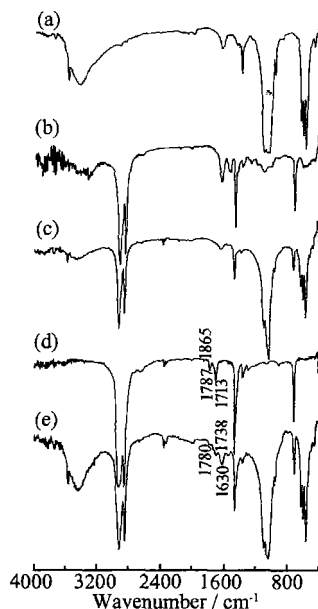


图 2 不同样品的 IR 光谱

(a) π -CHA; (b) HDPE; (c) π -CHA/HDPE;

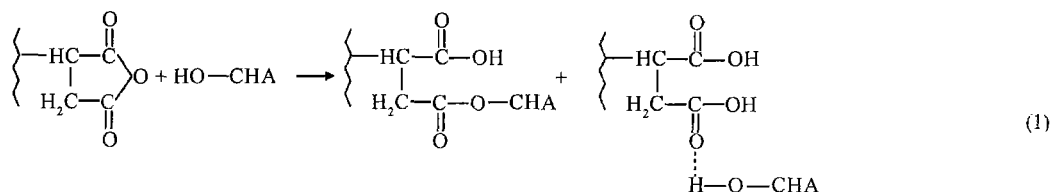
(d) gHDPE; (e) π -CHA/gHDPE

Fig. 2 The IR spectra of different samples

(a) π -CHA; (b) HDPE; (c) π -CHA/HDPE;

(d) gHDPE; (e) π -CHA/gHDPE

在图 2e 中, 复合后 gHDPE 中酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动由 1787cm^{-1} 移动到 1780cm^{-1} , 且在 1738cm^{-1} 及 1630cm^{-1} 处出现新峰。 1738cm^{-1} 属于酯羰基伸缩振动吸收峰^[16], 1630cm^{-1} 可能由羧酸中羰基产生氢键螯合作用引起 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 波数下降所致^[16]。这可能是由于部分 gHDPE 与 π -CHA 中的羟基发生反应, 生成酯键及形成氢键, 反应机理如下:



由 1738cm^{-1} 处峰强较弱, 1630cm^{-1} 处峰强较强, 可以推断 gHDPE 与 π -CHA 之间生成酯键较少, 两者主要以氢键方式结合。由此可知, 此种复合材料中 π -CHA 与 gHDPE 间产生了稳定的界面结合。

2.4 XRD 分析

图 3 为 π -CHA, HDPE, gHDPE 和两种复合材料的 X 射线衍射图谱。在图 3a 中, 25.9° (2θ) 和 31.8° (2θ) 为 π -CHA 的主要衍射峰, 与图 3c, e 比较可知, π -CHA 晶体在复合前后保持了原有的晶型, 复合材料中 π -CHA 属于弱结晶范畴, 在人体自然骨中,

人骨磷灰石纳米晶体也属于弱结晶范畴^[17]。

在图 3b 中, $2\theta = 21.3, 23.8^\circ$ 为 HDPE 中正交晶相的衍射峰^[18], 复合以后没有新的衍射峰出现, 表明 HDPE 的晶型没有发生变化, 仍为正交晶系。比较图 3a-c 可知, HDPE 复合前后谱峰强度降低不大, 其 $[200]$ 晶面的衍射峰 $2\theta = 21.3^\circ$ 仍为复合材料中最高峰, 这表明复合材料中 π -CHA 与 HDPE 只是无机相与有机相的简单共混, 两者之间没有产生化学作用, π -CHA 的存在对 HDPE 的结晶性能影响不大。

在图 3d 中, $2\theta = 21.3, 23.6^\circ$ 为 gHDPE 中正交晶

相的衍射峰, $2\theta = 19.2^\circ$ 为 gHDPE 中 MAH 的特征峰。图 3a, d, e 表明, gHDPE 复合后晶型未变, 但是谱峰强度显著降低, $2\theta = 19.2^\circ$ 处的特征峰消失。以上结果表明: 复合材料中 gHDPE 中的 MAH 与 HA 发生化学作用, 两者相互作用增强, 导致高分子链较难排入晶格, 因而结晶度明显减小。XRD 分析与 IR 分析结果一致。

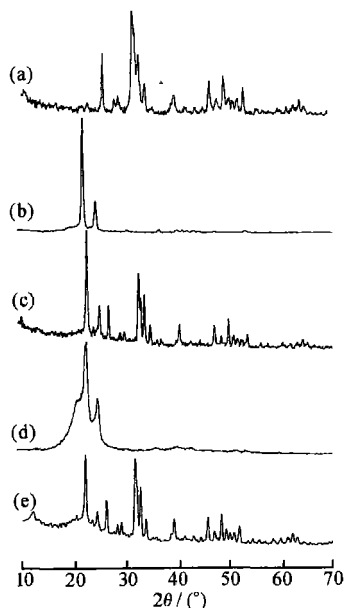


图3 不同样品的XRD图谱

(a) HA; (b) HDPE; (c) HA/HDPE;
(d) gHDPE; (e) HA/gHDPE

Fig. 3 The XRD spectra of different samples

(a) HA; (b) HDPE; (c) HA/HDPE;
(d) gHDPE; (e) HA/gHDPE

2.5 组分相容性分析

Molau 实验是通过观察共混物在基体树脂的溶剂中溶解后的分相行为来了解共混体系相容性的直观方法。在两种复合材料的样品中加入二甲苯溶解后观察到, 装有 HA/HDPE 复合材料的试管内有明显的分层现象, 上层为透明的 HDPE 二甲苯溶液, 下层为不溶于二甲苯的 HA 絮状物, 表明 HA 与 HDPE 两相间的相容性差, 界面相互作用很弱。HA/gHDPE 样品在加入二甲苯后形成了均匀而稳定的白色乳液, 表明在材料复合过程中 HA 与 gHDPE 之间发生了化学反应, 形成的产物在两相界面上起到了界面活性剂的作用, 降低了界面张力, 增强了 HA 与 gHDPE 微相界面的相互作用, 提高了复合材料的相容性。

相容性实验结果进一步证实, 在 HA/gHDPE 复合材料两相之间存在着较强的相互作用, 界面结合力增大, 从而更好地发挥 HA 的生物相容性和高

分子的韧性, 得到综合性能优良的复合材料。

3 结论

(1) HA 晶体在两种复合材料中都以纳米级形态均匀分散于高分子基体中, 形成了纳米均相复合材料。HA 晶体的组成结构与自然骨中纳米生物磷灰石晶体相似, 保证了复合材料的生物相容性和高表面活性。

(2) HA/HDPE 复合材料是无机相与有机相的简单共混, HA 与 HDPE 仅以物理方式结合在一起。而 HA/gHDPE 复合材料中 HA 与 gHDPE 的两相界面间有化学键形成, 复合材料具有稳定的界面结合。

参考文献

- [1] BONFIELD W, GRYNPAS M D, TULLY A E, et al. Hydroxyapatite reinforced poly-ethylene a mechanically compatible implant material for bone replacement [J]. Biomaterials, 1981, 2(3): 185-186.
- [2] REAA S M, BROOKSBR A, BESTA S M, et al. Proliferation and differentiation of osteoblast-like cells on apatite/wollastonite /poly-ethylene composites [J]. Biomaterials, 2004, 25: 4503-4512.
- [3] WANG M, BONFIELD W. Chemically coupled hydroxylapatite-polyethylene composites: structure and properties [J]. Biomaterials, 2001, 22: 1311-1320.
- [4] ROY S, PAL S. Characterization of silane coated hollow sphere alumina-reinforced ultra high molecular weight polyethylene composite as a possible bone substitute material [J]. Bull Mater Sci, 2002, 25(7): 609-612.
- [5] LIMING FANG, YANG LENG, PING GAO. Processing of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications [J]. Biomaterials, 2005, 26: 3471-3478.
- [6] WEI Jie, LI Yubao, ZUO Yi, et al. Development of biomimetic needle-like apatite nano crystals by a simple new method [J]. J Mater Sci & Tech, 2004, 20(6): 665-667.
- [7] MOLAU G E. Heterogenous polymer systems mechanism of stabilization of polymeric oil-in-oil emulsions [J]. J Polym Sci: Part A, 1965, 3(12): 4235-4242.
- [8] OZIN G A, KUPERMAN A, STEIN A. Advanced zeolite materials science [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1989, 28: 359-377.
- [9] 石安富, 龚云表. 工程塑料手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.
- [10] NANCOLLAS G H, BUDZ J A. Analysis of particle size distribution of hydroxyapatite crystallites in the presence of synthetic and natural polymers [J]. J Dent Res, 1990, 69(10): 1678-1681.

约 $0.5T_m$ 时晶界层的强度低于晶粒内部,产生粘滞流动,晶界成为弱化层^[12]。镁的晶界扩散系数较铝高两个数量级^[13],因此高温下镁的晶界弱化作用也甚于铝。挤压后镁合金的晶粒尺寸得到极大的细化,晶界所占的比例增大,当在室温条件下变形时,晶界起到的是强化作用,随着变形温度的升高,晶界反而成为弱化层,导致挤压态合金的强度低于铸态合金的强度。

3 结论

- (1) 挤压后,AZ91 镁合金的拉伸强度和塑性均得到提高,抗拉强度由铸态的 205MPa 提高到 336MPa,延伸率由铸态的 6% 提高到 11%。
- (2) 室温下平行挤压方向对 AZ91 镁合金进行压缩,由于孪晶的产生,导致在压缩的应力-应变曲线上有屈服平台出现。
- (3) 挤压细化了晶粒尺寸,导致室温压缩时挤压态合金的强度远高于铸态合金的强度,而高温压缩时,挤压态合金的强度低于铸态合金的强度。

参考文献

[1] 于宝义,包春玲,宋鸿武,等. 挤压 AZ91D 合金管件组织和力学性能的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(4): 223- 225.

[2] WEI Y H, WANG Q D, ZHU Y P, et al. Superplasticity and grain boundary sliding in rolled AZ91 magnesium alloy at high strain rates[J]. Mater Sci Eng, 2003, A 306(1- 2): 107- 115.

[3] PÉREZ-PRADO M T, DEL BALLE J A, RUANO O A. Achieving high strength in commercial Mg cast alloys through large strain rolling[J]. Mater Letter, 2005, 59(26) : 3299- 3303.

[4] 徐春杰,张忠明,郭学锋,等. 热挤压 AZ91D 镁合金的组织与力学性能[J]. 西安理工大学学报, 2005, 21(4) : 356- 360.

[5] RAVI KUMAR N V, BLANDIN J J, DESRAYANUD C, et al. Grain refinement in AZ91 magnesium alloy during thermomechanical processing[J]. Mater Sci Eng, 2003, A359(1- 2): 150- 157.

[6] 曾文凡,张绪虎. SiCw/2Al4Al 复合材料的挤压研究[J]. 稀有金属, 1999, 23(3): 177- 180.

[7] 李淑波. AZ91 合金和 SiCw/AZ91 复合材料的高温压缩变形行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.

[8] 陈振华,夏伟军,严红革,等. 镁合金材料的塑性变形理论及其技术[J]. 化工进展, 2004, 23(2): 127- 135.

[9] MABUCHI I M, CHINO Y, IWASAKI H, et al. The grain size and texture dependence of tensile properties in extruded Mg-9Al-1Zn[J]. Mater Trans, 2001, 42(7) : 1182- 1189.

[10] 肖林. 密排六方金属的塑性变形[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(6): 21- 28.

[11] PARTRIDGE P G. The crystallography and deformation modes of hexagonal close packed metals[J]. Metallurgical Reviews, 1967, 12: 169- 194.

[12] 王德尊. 金属力学性能[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1993.

[13] WATANABE H, MUKAIT, MABUCHI M, et al. Superplastic deformation mechanism in powder metallurgy magnesium alloys and composites[J]. Acta Mater, 2001, 49(11): 2027- 2037.

收稿日期: 2006-07-17; 修订日期: 2006-09-12

作者简介: 李淑波(1975-), 女, 博士后, 研究方向为抗高温蠕变镁合金的研究与开发, 联系地址: 北京清华大学机械系(100084)。

(上接第 53 页)

[11] 韩劲,李玉宝,严永刚,等. α -HA/PA66/HDPE 复合生物材料的制备和性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(1): 146- 149.

[12] 沈健,嵇根定,胡柏星,等. 填充聚乙二醇包覆硅灰石对聚丙烯性能的影响[J]. 功能材料, 1992, 23(6): 361- 371.

[13] 袁锦瑶,高峰,刘建威,等. 聚烯烃接枝马来酸酐接枝率的测定——聚乙炔接枝[J]. 现代塑料加工应用, 1993, 3: 26- 30.

[14] SERPE G, JANRRIN J, DAWANS F. Morphology-processing relationship in polythylene-polyamide blends [J]. Polym Eng Sci, 1990, 30(9): 553- 559.

[15] ROOVER B D, SCLAVONS M, CARLIER V. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene [J]. J Polym Sci: Prat A: Polym Chem, 1995, 33(5): 829- 842.

[16] 谢晶曦,常俊标,王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 189- 201, 281- 287.

[17] OHMAE H, OKAZAKI M, HINO T. Encyclopedia of materials science and engineering [M]. Oxford: Pergameon Press, 1986.

[18] MUNEHISA YASUNIVA, RYOSUKE ENOSHITA, TETU O TAKEMURA. X-ray studies of polyethylene under high pressure[J]. J Appl Phys, 1976, 15(8): 1421- 1428.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30270399)

收稿日期: 2005-10-25; 修订日期: 2006-03-09

作者简介: 左奕(1972-), 女, 博士研究生, 从事生物材料的研究, 联系地址: 四川大学分析测试中心(东区)(610064)。