

rr HA/ PA 系列生物医用复合材料的制备与表征*

左 奕,李玉宝,魏 杰,韩 劲,许凤兰

(四川大学 纳米生物材料研究中心,分析测试中心,四川 成都 610064)

摘 要: 设计了一种新工艺方法制备 rr HA/ PA 系列生物医用复合材料,利用各种检测手段分析复合材料的物相结构和性能,提出了复合材料两相间的化学键合方式和聚酰胺基体所发生的晶型转化。

关键词: 生物医用复合材料;纳米羟基磷灰石;聚酰胺;化学键合;晶型转化

中图分类号: TB39

文献标识码:A

文章编号:1001-9731(2004)04-0513-04

1 引言

对于骨替代的生物医用复合材料而言,为提高羟基磷灰石在复合材料中的含量,保证复合材料有较好的生物活性,可采用纳米羟基磷灰石(nano-hydroxyapatite, rr HA)和高分子复合。Kikuchi M使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 在猪胶原上自组装生成 rr HA 晶体,然后复合材料在 200MPa 压力下冷等静压制备仿生骨^[1]。Nemoto R 球磨制得 rr HA 和蚕丝蛋白直接复合的低粘度溶胶^[2]。本课题组在采用 rr HA 与胶原纤维有相似基团结构的聚酰胺(polyamide, PA)复合方面开展了大量的研究工作。严永刚等用常压共溶法得到 rr HA 晶体均匀分布于聚合物基体的复合材料^[3]。魏杰等采用原位共沉淀法制备了在 PA66 的 DMAC 溶液中均匀分散的针状 rr HA 晶体^[4]。

目前,对纳米生物医用复合材料的内在键合方式及聚合物基结晶行为的研究报道较少。本文采用一种简单的新工艺制备纳米磷灰石/聚酰胺(rr HA/ PA)系列复合材料,有利于复合材料的低成本、大规模工业化生产,并探讨了复合材料晶体结构及界面键合作用,为材料的加工和应用提供了依据。

2 实验过程及方法

2.1 合成流程图

rr HA/ PA 纳米复合材料的制备按照图 1 所示流程进行。

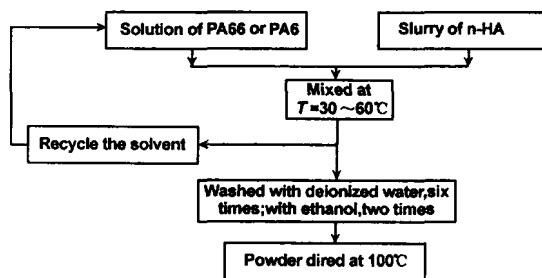


图 1 rr HA/ PA66 和 rr HA/ PA6 的复合流程图

Fig 1 The flow diagram of rr HA/ PA66 or rr HA/ PA6 composite

将聚酰胺 66 (polyamide 66, PA66) 溶于甲醇 (methanol) 溶剂中,纳米羟基磷灰石 (rr HA) 浆料由本课题组通过湿法合成和水热处理自制^[5]。将 rr HA 浆料缓慢加入 PA66 溶液中,PA66 与 rr HA 质量比为 6:4,温度控制在 30~60℃,维持强力搅拌 2h 制得 rr HA/ PA66 复合材料。实验中所用试剂均为分析纯 (AR)。

聚酰胺 6 (Polyamide 6, PA6) 与 rr HA 的复合同上法,制得 rr HA/ PA6 复合材料。

2.2 测试方法

样品过滤后于 100℃ 烘干,研磨备用。用燃烧法对复合材料的均一性和 rr HA 的含量进行测定,用 Philips X 射线衍射仪 (XRD, Cu K) 对粉末样品进行结构测试和粒径分析,用 Nicolet 170SX 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 对粉末的基团进行分析,力学性能采用万能材料实验机和冲击试验机测试,用扫描电镜 (SEM) 对冲击样条断面进行观察。

3 实验结果与分析

3.1 燃烧实验

通过燃烧测试方法对复合材料的均一性和 rr HA 的含量进行测定,燃烧温度为 900℃。用公式:

$$= \frac{W_2}{W_1} \times 100\%$$

计算 rr HA 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 5 份,结果如表 1 所示。

表 1 rr HA/ PA 复合材料燃烧测试结果 ($T=900^\circ\text{C}$)

Table 1 The result of burning test for rr HA/ PA composites ($T=900^\circ\text{C}$)

样 品	序号	rr HA 的含量 (%)	rr HA 的平均含量 (%)	离散系数 (%)
rr HA/ PA66 复合材料	1	37.16	37.04	0.14
	2	36.99		
	3	37.05		
	4	37.05		
	5	36.96		
rr HA/ PA6 复合材料	6	37.39	37.41	0.15
	7	37.41		
	8	37.40		
	9	37.51		
	10	37.36		

燃烧实验证明 rr HA 粒子在聚酰胺基中均匀分布,离散小,

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(30270399)

收稿日期:2003-08-18 通讯作者:李玉宝

作者简介:左 奕 (1972-),女,重庆人,在读博士,2003 年于四川大学获工学硕士学位,现在四川大学纳米生物材料研究中心,师承李玉宝教授,从事生物材料的研究。

表明本工艺制备的 rr-HA/PA66 和 rr-HA/PA6 复合材料具有良好的均一性。但其百分含量比配料时少约 3%，可能是加料和复合过程中 rr-HA 浆料贴壁造成的损失，以及 rr-HA 的含水量计算偏低造成。

3.2 XRD 分析

图 2 分别为 rr-HA (a)、PA66(c)、 rr-HA/PA66 (d)、PA6 (e) 和 rr-HA/PA6 (f) 的 100 烘干样以及复合材料在 800 煅烧 2h 后的粉末 (b) 的 X 射线衍射图谱。可以看出， rr-HA 与 PA 的主要衍射峰在复合材料中依然存在。

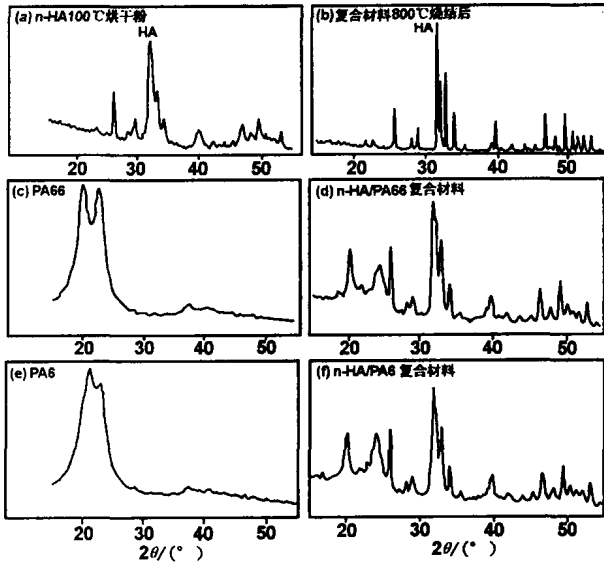


图 2 不同样品的 XRD 图谱

Fig 2 The XRD spectra of different samples

PA66 是一种结晶型聚合物，主要以 α 型为稳定的结晶形式^[6]，晶由一系列高分子链片在链轴相同方向一个接一个地偏移垒积而成，晶由每隔一片相互上下偏移垒积而成^[7]。对结晶 PA66， $2\theta = 20^\circ$ 为 α 晶衍射峰， $2\theta = 24^\circ$ 为 β 晶衍射峰。在 XRD 图 2(c, d) 中， $2\theta = 20^\circ$ 为 α 晶衍射峰， $2\theta = 23^\circ$ 峰可能为结晶不完善的 α 晶衍射峰。 $2\theta = 23^\circ$ 的 PA66 衍射峰在复合后消失，代之以 $2\theta = 24^\circ$ 的新衍射峰，对应于完整 β 晶的出现；复合后， $2\theta = 20^\circ$ 的衍射峰峰强减弱，对应于 α 型结晶减少。故原料 PA66 为 α 型结晶占优的高聚物，复合材料为 β 型较 α 型结晶稍多的高聚物。

型结晶 PA6 的特征衍射峰为 $2\theta = 20^\circ$ 和 24° ，型结晶的特征峰为 $2\theta = 21^\circ$ ^[8]。原料 PA6 的 XRD 图 2(e, f) 中，谱图数据存在 $2\theta = 20^\circ, 21^\circ$ 和 23° 个峰，为混晶高聚物，其中 α 晶占优， $2\theta = 23^\circ$ 可能为 PA6 不完整的 α 晶衍射峰。复合后， $2\theta = 24^\circ$ 的 β 晶特征峰出现，而 $2\theta = 21^\circ$ 的 α 晶特征峰消失。故 rr-HA 的加入使 α 晶减少，热力学稳定的 β 晶增多。

利用谢乐公式^[9]：

$$L_{hkl} = K / \cos \theta$$

计算 rr-HA 的粒径。其中 λ 为波长， θ 为布拉格角， $\Delta 2\theta$ 为半高宽， K 为晶粒的形状因子（一般取 $K=0.9$ ）。由 HA 的 (002) 和 (300) 特征峰半高宽分别计算得：

$$L_{c \text{ axis}} = (80 \pm 10) \text{ nm}, \quad L_{a \text{ axis}} = (20 \pm 5) \text{ nm}$$

表明复合材料中羟基磷灰石以纳米尺度存在。复合材料冲

击断面的 SEM 照片 (图 3) 也显示， rr-HA 以纳米粒子 (如图为白色箭头所示) 形态均匀分布在 PA 基体中。

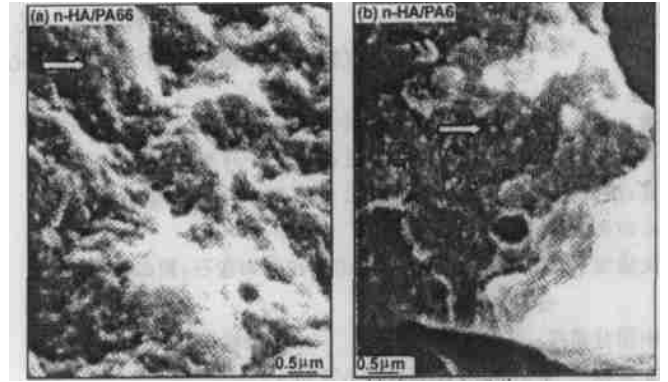


图 3 rr-HA/PA 试样的 SEM 照片

Fig 3 The SEM microphotos of rr-HA/PA sample

3.3 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 4 (a, b, c) 表明，在 rr-HA/PA66 复合材料中，PA66 和 rr-HA 谱峰的特征键没有大的变化，仅有微小的位移。在 PA66 中， 3304cm^{-1} 峰属于 N—H 键的伸缩振动， 692cm^{-1} 峰属于 N—H 键的弯曲振动， 1641cm^{-1} 峰属于酰胺键中 C=O 伸缩振动， 1535cm^{-1} 峰属于酰胺键中 N—H 的弯曲振动^[10,11]。除 N—H 键伸缩振动峰外，另 3 峰在复合材料中都发生微小位移，位移后的位置分别在 690 、 1639 和 1537cm^{-1} 处。PA66 中的 2926cm^{-1} 峰属 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动， 2855cm^{-1} 峰属 $-\text{CH}-$ 伸缩振动，在复合材料中分别移到 2934 和 2860cm^{-1} 处。 rr-HA 中的 3571 和 633cm^{-1} 峰属于 $-\text{OH}$ 的振动， PO_4^{3-} 基团在不同位置的分峰出现规律性变化： ν_1 (1094cm^{-1}) 与 ν_{4-1} (603cm^{-1}) 不发生位移，而 ν_{3-2} (1031cm^{-1}) 与 ν_{4-2} (563cm^{-1}) 则轻微移动到 1030 和 562cm^{-1} ，但峰的强度降低均较大。另外，在 rr-HA/PA66 复合材料的谱图中 1475cm^{-1} 处出现一个新峰。

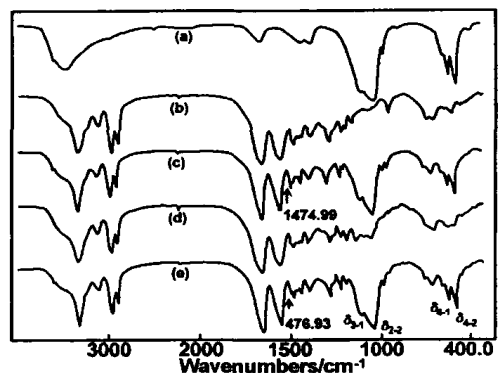
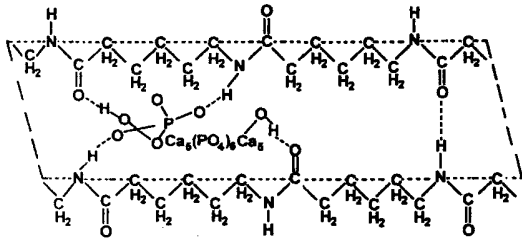


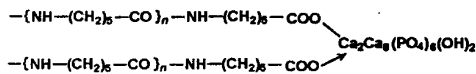
图 4 不同样品的 IR 光谱

Fig 4 The IR spectra of different samples

图 4(a, d, e) 表明，在 rr-HA/PA6 复合材料中，PA6 和 rr-HA 谱峰所表征的键相对 PA66 所产生的位移有较大变化。在复合材料中，PA6 中的 N—H 伸缩振动峰 (3304cm^{-1}) 移至 3302cm^{-1} ，N—H 键弯曲振动峰 (677cm^{-1}) 移至 690cm^{-1} ，酰胺 C=O 伸缩振动峰 (1642cm^{-1}) 移至 1640cm^{-1} ，酰胺 N—H 弯曲振动峰 (1541cm^{-1}) 移至 1543cm^{-1} 。而 PA6 的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰



同样,在 rr-HA/PA6 复合材料的谱图 4(e) 中 1477cm^{-1} 处的新峰,也可推断为 $[\text{COO}^-]$ 的 C—O 伸缩振动。 rr-HA/PA6 复合材料在分子链的端基处形成了新的界面结合,其可能的配位键合方式为:



3.4 力学性能

将 rr-HA/PA66 和 rr-HA/PA6 复合材料经注塑成型制得标准样条,对材料的力学性能进行测试。结果如表 2 所示。

表 2 rr-HA/PA66 和 rr-HA/PA6 复合材料力学性能

Table 2 The mechanical properties of rr-HA/PA66 and rr-HA/PA6 composites

	压缩强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (kJ/m^2)	弹性模量 (GPa)
rr-HA/PA66	110.6	77.4	11.8	5.3
rr-HA/PA6	98.3	72.7	10.5	5.1

测试结果表明,其力学参数与自然骨的力学性能接近,能满足临床硬组织修复要求。

4 结论

(1) 本文采用简单经济的工艺方法制备出 rr-HA/PA 系列生物医用复合材料,设计工艺可满足 rr-HA 的含量在 10% ~ 70% 范围内按需调控,且在纳米尺度上分布均匀。

(2) rr-HA/PA 系列无机/有机纳米复合材料并不是无机相与有机相的简单混合,而是由无机相和有机相在纳米范围内键

性结合形成。提出了 rr-HA/PA 复合材料可能存在的界面和氢键的各种结合方式,如 PA 中羧酸根 COO^- 与 rr-HA 中 Ca^{2+} 的配位键合, $-\text{NH}$ 与 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 与 $-\text{OH}$ 以及 $-\text{NH}$ 与 PO_4^{3-} 的氢键键合。

(3) 对不同聚酰胺的晶型转化进行了探讨,提出 PA66 在复合后由晶占优转为型多于型的混晶高聚物,PA6 由晶占优转为晶增多的混晶高聚物。

参考文献:

- [1] Kikuchi M, Itoh S, Ichinose S, et al. [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(13): 1705-1711.
- [2] Nemoto R, Nakamura S, Isobe T, et al. [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, 21(1): 7-12.
- [3] Yan Yong-gang, Li Yubao. [J]. *Chinese Journal of Biomedical Engineering (English Edition)*, 2001, 10(2): 101-104.
- [4] Wei Jie, Li Yubao, Zuo Yi. Preparation of Hydroxyapatite and Polyamide Nanocomposite by Co-solution[M]. USA: Trans of 29th Annual Meeting, SFB, Reno, Nevada, 2003. 596.
- [5] Li Yubao, de Wijn J, Klein C P A T, et al. [J]. *J Mater Sci: Mater in Med*, 1994, 5: 252-255.
- [6] 邓如生,魏运方,陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 130.
- [7] 乔放,等. [J]. *高分子学报*, 1997; 9(3): 135-145.
- [8] 福本. 聚酰胺树脂手册[M]. 北京:中国石化出版社,1994. 76.
- [9] Bragg L. *The Crystalline State Vol 1(1)* [M]. London: Bell G and Sons Ltds, 1919.
- [10] 董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 中国石化出版社,1998. 162-163.
- [11] 冯榕荫,张金红,梁国眉,等. [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 1996; 35(1): 58-63.
- [12] 徐先光. 物质结构(下册)[M]. 北京:人民教育出版社,1961. 436.
- [13] Kawasaki T. [J]. *J Chromatography*, 1990, 515: 125-128.
- [14] Hatfield GR, Gans J H, Hammond WB. [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(6): 1654-1658.

The preparation and characterization of rr-HA/PA series biomedical composite

ZUO Yi, LI Yu-bao, WEI Jie, HAN Jing, XU Feng-lan

(Research Center for Nano-Biomaterials, Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A new method for preparing rr-HA (nano-hydroxyapatite) and PA (Polyamide) series composite was investigated. The content of rr-HA in the composites can be adjusted in the range of 10% ~ 70wt% and rr-HA crystals disperse uniformly in PA matrix. The synthesis procedure was simple and economical to fit for mass production. A few chemical bonding modes are present between rr-HA and PA, such as ligand bonding of COO^- and Ca^{2+} , hydrogen bonding of $-\text{NH}$ and $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ and $-\text{OH}$ as well as $-\text{NH}$ and PO_4^{3-} . After forming composite, PA66 was transformed from type crystal predominated to a mixture of more type than type crystal, and PA6 was transformed from type crystal predominated to a more type crystal mixture.

Key words: biomedical composite; nano hydroxyapatite; polyamide; chemical bonding; crystal transformation