

n-HA/PA66 复合材料中两相间作用机理研究*

张翔,李玉宝,吕国玉,左奕,牟元华,吴兰
(四川大学分析测试中心,纳米生物材料研究中心,四川成都 610064)

摘要: 采用红外光谱(IR)、X射线衍射(XRD)和差示扫描量热仪(DSC)从分子水平上分析了纳米羟基磷灰石/聚酰胺66生物复合材料中纳米羟基磷灰石(n-HA)和聚酰胺66(PA66)之间的相互作用机理。结果表明,纳米羟基磷灰石与聚酰胺66之间主要通过氢键结合,而氢键作用主要发生在纳米羟基磷灰石的羟基和聚酰胺的仲氨基之间。氢键的方向性,削弱了PA66的结晶取向,复合材料中PA66的结晶形态主要是晶型。纳米羟基磷灰石和聚酰胺66之间的氢键作用,增加了成核点,起到了异相成核剂的作用,虽然加快了PA66的成核速率,但同时会使体系的粘度增加,影响PA66的有序排列而导致PA66的结晶度降低。

关键词: 纳米羟基磷灰石;聚酰胺66;作用机理;氢键作用

中图分类号: TB39

文献标识码:A

文章编号:1001-9731(2005)06-0896-04

1 引言

骨损伤和骨缺损在临床上十分常见,会给患者的生活和工作带来极大的不便。目前,自体骨或异体骨移植仍然是骨修复采用的主要手段。自体骨易被患者接受,但取材受到部位和数量的限制,同时还会给患者带来新的创伤;异体骨虽然取材比较方便,但它存在免疫排斥等生物安全性问题,并且可能会感染某些已知或未知的病毒。所以,临床上希望采用天然和人工合成的生物材料作为骨修复材料^[1]。

自然骨是由纳米羟基磷灰石和胶原组成的天然复合材料,因而羟基磷灰石/聚合物复合生物材料已成为硬组织修复材料当前研究的重点和发展方向。这些复合材料既要与骨骼的力学性能相匹配,又要具有良好的生物活性和生物相容性,能与骨组织形成稳定的键性结合^[2]。

n-HA/PA66复合生物材料是近年来研发的一种新型的骨修复材料,该材料生物相容性好,而且具有生物活性,能与骨直接发生键合,通过调节n-HA/PA66的比例,可得到一系列与人体骨骼力学性能相匹配的仿生复合材料^[3-9]。

关于n-HA/PA66复合材料中n-HA与PA66的

相互作用,已有一些初步探讨^[8,10]。本文采用红外光谱法(IR)、X射线衍射(XRD)和差示扫描量热仪(DSC)深入研究了n-HA/PA66复合材料中n-HA和PA66之间的作用机理,以及这些作用对复合材料性能的影响。

2 实验

2.1 样品

PA66分子量为18000,德国BASF公司提供;n-HA,本实验室自制。

将纳米羟基磷灰石浆料加入N,N-二甲基乙酰胺中充分分散,脱水后,再加入PA66在120~140℃复合2~4h,反应完成后,用去离子水多次洗涤,干燥后得到纳米羟基磷灰石/聚酰胺66复合材料^[8]。

用于测试的n-HA、PA66和n-HA/PA66复合材料样品实验前均在80℃的真空干燥箱中干燥24h,充分除去材料的水分。

2.2 红外光谱

采用KBr压片法,用Nicilet 170SX型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对n-HA、PA66和n-HA/PA66复合材料粉末进行红外吸收光谱分析。

2.3 X射线衍射

用Philips自动X射线衍射仪(XRD,Cu-K α)对n-HA、PA66和复合材料粉末进行结构测试。

2.4 DSC

采用德国Netzsch公司的DSC-204 Phoenix型差示扫描量热仪,在氮气的保护下测量PA66和n-HA/PA66复合材料DSC曲线。样品重4~10mg,PA66和n-HA/PA66复合材料以20℃/min的升温速度从室温升至280℃后恒温5min,消除热历史,然后以10℃/min的冷却速率从280℃降至100℃,记录降温过程热焓的变化。

3 结果与讨论

3.1 复合过程中n-HA与PA66的相互作用

图1是复合过程中纳米羟基磷灰石与聚酰胺相互作用过程示意图。(1)首先将n-HA浆料在溶剂N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中充分分散、脱水;(2)然后在DMAc中加入PA66,PA66大分子间的氢键被破

* 基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)国际合作重点资助项目(2002AADF3201)

收稿日期:2004-11-22 通讯作者:李玉宝

作者简介:张翔(1973-),男,四川遂宁人,在读博士,2000年于四川师范学院获理学院硕士学位,现在四川大学纳米生物材料研究中心,师承李玉宝教授,从事生物材料研究。

坏,形成 PA66 和 α -HA 的混合溶液。此时,溶液中存在多种氢键的作用方式,如 PA66 分子与溶剂之间的氢键作用、PA66 大分子之间的氢键作用、 α -HA 与 PA66 之间的氢键作用、 α -HA 之间的氢键作用以及 α -HA 和溶剂之间的氢键作用;(3)对复合材料进行洗涤,该过程中 PA66 大分子之间通过氢键作用重新结晶析出,由于 α -HA 与 PA66 分子之间的氢键作用产生的位阻效应,阻碍了 PA66 分子间的有序排列,导致复合材料中 PA66 的晶粒变小,结晶度下降。本研究中的 IR、XRD 和 DSC 结果分析也证实了这一过程。

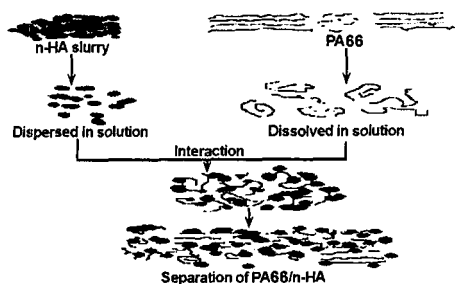


图1 复合过程中 α -HA 和 PA66 的相互作用示意图
Fig 1 The scheme of α -HA and PA66 interaction process by compounding

3.2 红外光谱结果分析

图2是 α -HA、PA66 和复合材料的红外光谱曲线。根据图2的结果,将 α -HA、PA66 和 α -HA/PA66 复合材料中各个特征峰的对应的波数整理后列于表1。

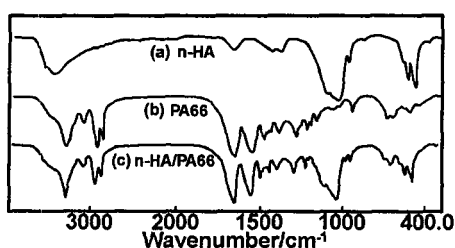


图2 粉末的红外光谱

Fig 2 The IR spectra of powder

从表1可以看出:(1)复合材料中羟基磷灰石的羟基振动频率相对于纯羟基磷灰石中的羟基的振动频率明显降低,是因为羟基与聚酰胺之间形成了氢键,使羟基可以在相对较宽的范围振动,从而使复合材料中磷灰石的羟基振动频率红移;(2)磷酸根的振动频率在复合前后基本没有发生变化,说明羟基磷灰石中的磷酸根与聚酰胺66之间几乎不发生键合作用,这可能与磷酸根的四面体结构有关。磷酸根四面体中4个顶角是氧原子,其中3个氧原子带负电荷,余下的一个氧原子通过 σ 键与四面体中心的磷原子相连。带负电荷的氧原子更趋向与带正电荷的钙离子通过静电作用形成稳定结构,这种稳定结构的位阻效应,加上羟基上的氧原子与酰胺键中仲氨基形成氢键的还要求具有一定的方向性,使它们之间的氢键难于形成或不稳定。从图2还可以看出,复合材料中磷酸根的红外吸收峰强

度明显降低,可能是因为 α -HA 与 PA66 的氢键作用导致的掩蔽效应以及聚酰胺大分子对磷灰石的包覆作用所致;(3)对比纯 PA66 和复合材料中 PA66 的红外吸收光谱可以看出,酰胺键中羰基 ($-C=O$) 的伸缩振动频率基本没变,即复合前后 PA66 酰胺键中的羰基的化学环境没有发生改变,说明羟基磷灰石的羟基与聚酰胺66的氢键作用主要是发生在酰胺键的仲氨基上,而不是在羰基上。其原因是酰胺键中羰基上的氧与碳原子之间形成了 π 键,降低了羰基上氧的电负性,所以,氢键难于在羰基氧上形成。

表1 α -HA、PA66 和 α -HA/PA66 特征峰的变化情况

Table 1 The changes of wavenumber of α -HA, PA66 and α -HA/PA66

特征峰		α -HA	PA66	α -HA/PA66
羟基磷灰石	$-OH$	3571		3560
		633		621
	$-PO_4^{3-}$	1094		1094
聚酰胺		603		603
		1031		1030
		563		562
	N-H 伸缩振动		3332	3304
	N-H 弯曲振动		697	689
	$-C=O$ 伸缩振动		1640	1639
聚酰胺	N-H 弯曲振动		1541	1538
	$-CH_2-$ 伸缩振动		2926	2934
	$-CH-$ 伸缩振动		2855	2860

α -HA/PA66 复合材料中,只有 α -HA 中的羟基才与 PA66 的酰胺键发生氢键作用。氢键作用主要发生在羟基磷灰石的羟基与酰胺键的仲氨基上。由于氧的电负性比氮强,羟基上氧原子吸引氢原子的能力比氮原子强,即相对而言,羟基上所带的正电荷要比氨基上的正电荷要多,从而使羟基氢更容易与氨基上氮的孤对电子配位形成氢键。由此,我们可以给出复合材料中羟基磷灰石与聚酰胺之间的氢键的作用示意图,如图3所示。其中图3(a)是复合材料中羟基磷灰石与聚酰胺之间主要的氢键作用方式,其次是图3(b)。

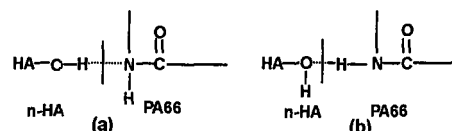


图3 α -HA 与 PA66 之间氢键的作用方式

Fig 3 The patterns of hydrogen bonds between α -HA and PA66

3.3 X 射线衍射结果分析

图4是 α -HA、PA66 和 α -HA/PA66 复合材料的 X 射线衍射曲线。从图4可以看出,纯 PA66 的 XRD 中在 $2\theta = 20^\circ$ 和 24° 有两个衍射峰(曲线 a),它们分别对应 PA66 的 α 晶型和 β 晶型^[10]。复合材料中 PA66 的

晶型的衍射峰明显宽化、减弱，晶型的衍射峰(2 = 19)则比较完整。这是因为 PA66 的晶型是一系列平面在与链轴相同的方向上一个接一个地偏移垒积，而晶型是每隔一片相互上下偏移垒积，如图 5 所示^[11]。根据 Bragg 方程^[12]：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

从图 4 中曲线 a 可以得到：

$$\frac{d}{d_0} = 1.2$$

即 PA66 中片晶间的距离是片晶间距离的 1.2 倍。因此，当 n-HA/PA66 复合材料从溶液中析出时，纳米羟基磷灰石更容易进入结构相对“疏松”的片晶中与之形成氢键作用，氢键作用的空间位阻效应以及氢键的方向性，使得聚酰胺 66 片晶间的距离进一步增大呈“剥层”状态，反映在 XRD 曲线上则表现出晶型的衍射峰宽化、减弱；相反，PA66 的晶型是一种密堆积结构，纳米羟基磷灰石不容易进入片晶间与之形成氢键作用，所以，复合材料中 PA66 的晶型的衍射峰基本没有发生变化。图 6 是根据上面的分析结果给出的复合材料中 PA66 的结晶模式。

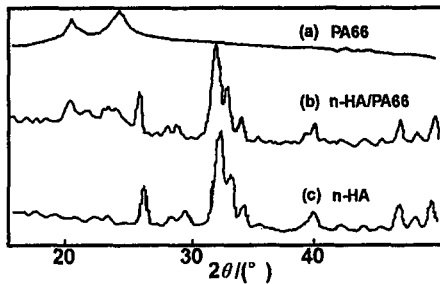


图 4 PA66、n-HA/PA66 和 n-HA 粉末的 XRD 光谱
Fig 4 The XRD spectra of PA66, n-HA/PA66 and n-HA powder

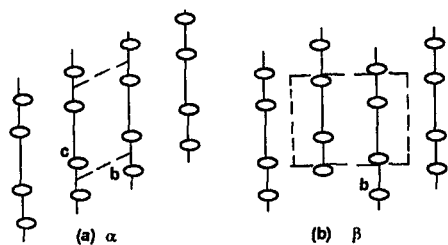


图 5 PA66 中 α 和 β 晶型的排列方式^[12]
Fig 5 Crystal sheet of α and β in PA66^[12]

从图 4 还可以看出，复合材料中 PA66 的晶型的衍射峰的角度变小，由 Bragg 方程和 Scherrer 公式^[13]： $D = K / (\lambda B \cos \theta)$ 可知，复合材料中 PA66 的片晶之间的距离变大，晶体尺寸变小，最终导致复合材料中 PA66 的结晶度降低，随后的 DSC 分析结果也证实了这一点。

3.4 DSC 结果分析

图 7 是 PA66 和复合材料的 DSC 升温曲线。从图中可以看出，纯 PA66 在 233 有明显的 Brill 转变峰，而复合材料中 PA66 的 Brill 转变峰消失。Brill 转变

与晶体的形变有关，它是晶体结构转变的平衡点，在此温度或此温度以下，晶体是三斜结构，而在此温度以上，晶体结构呈假六面体^[14]。在聚酰胺晶体中，氢键平面内的晶胞参数 a、c 和 b 几乎不受温度的影响，但氢键平面之间的滑移则随温度的升高而增加，因此，Brill 转变可归因于片晶之间的滑移，是在结晶相内部发生的^[12]。复合材料中，由于 n-HA 与 PA66 的氢键作用，阻碍了片晶之间的滑移，所以 Brill 转变峰消失。

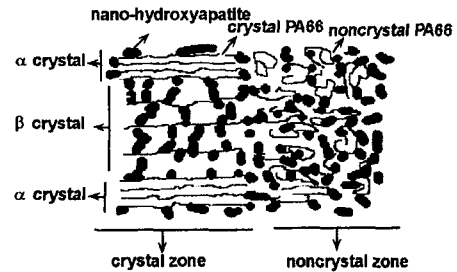


图 6 复合材料中 PA66 的结晶模式

Fig 6 The crystal pattern of PA66 in composites

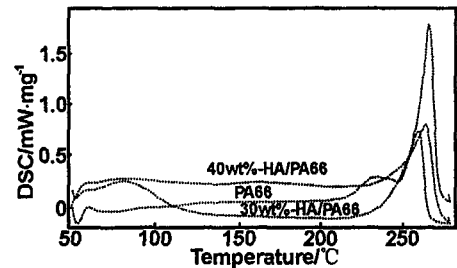


图 7 PA66、30% n-HA/PA66 和 40% n-HA/PA66 (质量分数) 复合材料的 DSC 升温曲线
Fig 7 The heating curves of PA66, 30wt% n-HA/PA66 and 40wt% n-HA/PA66

图 8 是不同质量分数的 n-HA/PA66 复合材料和 PA66 的等速降温曲线。

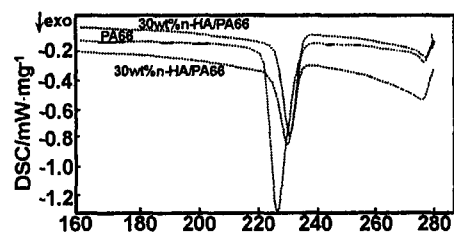


图 8 PA66、30% n-HA/PA66 和 40% n-HA/PA66 (质量分数) 的等速降温曲线(10 °C/min)
Fig 8 Cooling curves of nano-hydroxyapatite/PA66 composites at 10 °C/min

从图 8 可以得到材料的初始结晶温度 T_{ci} ，最大结晶温度 $T_{c,max}$ ，半结晶时间 $t_{1/2}$ ，结晶焓 H_c 和结晶度 X_c 的值，其结果列于表 2。从表 2 可以看出：(1) 复合材料的初始结晶温度和最大结晶温度分别比纯 PA66 高 5~6 °C 和 9~10 °C。这可能是由于 n-HA 与 PA66 之间的氢键作用使 PA66 大分子间的有序排列变得困难，因而使复合材料中 PA66 的结晶温度升高，即结晶活化能提高；(2) 随着复合材料中 n-HA 含量的增加，

复合材料的结晶峰明显变小,表明羟基磷灰石的加入,使PA66的结晶度降低。其原因是,在结晶峰附近,结晶速度是由晶核形成速率和晶体生长速率两个因素控制的,高填充量的羟基磷灰石虽然一方面提高了PA66的晶核形成速率,但同时也使复合体系的粘度增加,导致磷灰石对PA66分子链段运动的束缚作用加强,从而阻碍了PA66大分子链的有序排列形成晶体,使晶体生长速率减慢,二者综合作用的结果,导致了复合材料的结晶度降低;(3) PA66的 $t_{1/2}$ 比由n-HA增强的PA66的 $t_{1/2}$ 要大些,也就是说,前者的结晶速率比后者要慢些,这是由于复合材料中n-HA起到了异相成核剂的作用,加快了复合材料中PA66的结晶速率。同时还可以看出n-HA含量为30%和40%(质量分数)的复合材料的半结晶时间($t_{1/2}$)差别不大,说明在此含量范围内,纳米羟基磷灰石的含量对 $t_{1/2}$ 的影响不大。

表2 PA66及其复合材料的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of polyamide 66 and its composites

Samples n-HA/PA66	T_g ()	$T_{c,max}$ ()	$t_{1/2}$ (min)	H_c (J/g)	X_c (%)
PA66	232	225	0.60	52.02	27.67
30%(质量分数) n-HA/PA66	238	235	0.54	30.85	16.41
40%(质量分数) n-HA/PA66	237	234	0.53	25.86	13.79

4 结论

(1) 复合材料中羟基磷灰石与聚酰胺之间发生了氢键作用,而氢键作用主要发生在羟基磷灰石的羟基与聚酰胺酰胺键的仲氨基之间。

(2) 由于氢键作用的方向性和位阻效应,使复合材料中PA66结晶部分主要以晶型方式存在,同时还使PA66晶层间的距离增大,晶粒尺寸变小。

(3) 复合材料中羟基磷灰石与聚酰胺的氢键作用:一方面在结晶初期增加了PA66结晶的成核点,提高了PA66结晶速率;另一方面,在晶体生长后期,由于大量的羟基磷灰石存在,增加了体系粘度,导致磷灰石对PA66分子链段运动的束缚作用加强,阻碍了PA66大分子链的有序排列形成晶体,使PA66的晶体生长速率减慢,二者综合作用的结果,导致了复合材料的结晶度降低。

参考文献:

- [1] Kenley R A, Yim K, Abrams J, et al. [J]. *Pharmaceutical Research*, 1993, 10: 1393-1401.
- [2] Bonfield W, Grynblas M D, Tully A E, et al. [J]. *Biomaterials*, 1981, 2: 185-186.
- [3] 严永刚, 李玉宝, 汪建新, 等. [J]. *塑料工业*, 2000, 28(3): 38.
- [4] 王学江, 汪建新, 李玉宝, 等. [J]. *高技术通讯*, 2000, 11(6): 92.
- [5] 郭颖, 李玉宝, 严永刚. [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2002, 39(3): 479.
- [6] 王学江, 李玉宝. [J]. *高技术通讯*, 2001, 5: 1-3.
- [7] Wang Xuejiang, Li Yubao, Wei Jie, et al. [J]. *Biomaterials*, 2002, 23: 4787-4791.
- [8] Wei Jie, Li Yubao. [J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40: 509-515.
- [9] 李玉宝. *纳米生物医药材料* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 47.
- [10] 左奕, 李玉宝, 魏杰, 等. [M]. *功能材料*, 2004, 35(4): 513-516.
- [11] 彭治汉, 施祖培. *塑料工业手册——聚酰胺* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [12] Bragg L. *The Crystalline State Vol (1)* [M]. London: Bell G and Sons Ltds, 1919.
- [13] 张泽南. [J]. *浙江工业大学学报*, 2002, 30(1): 31-35.
- [14] Brill R, Prakt J. [J]. *Chem*, 1942, 161: 49.

The study on interaction mechanism between n-HA and PA66 in n-HA/PA66 biocomposites

ZHANG Xiang, LI Yu-bao, LI Guo-yu, ZUO Yi, MU Yuan-hua, WU Lan

(Analytical and Testing Center, The Research Center of Nano-Biomaterials, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The interaction mechanism between n-HA and PA66 in composites has been studied by IR, XRD and DSC. The results showed that n-HA and PA66 were mainly linked by hydrogen bond, and the hydrogen bond existed between hydroxyl of n-HA and amido of PA66. Orientation of the hydrogen bonds induced β -crystal to decrease, and most of the crystal in composites was β -crystal. The hydrogen bond between n-HA and PA66 increased nucleation spots and played the role of nucleating agent. Although the nucleating speed of PA66 in the composites was enhanced, the relative crystallization degree decreased because of the high viscosity of the system resulted from the addition of n-HA and the hydrogen bond between n-HA and PA66.

Key words: nano-hydroxyapatite; PA 66; mechanism; hydrogen bond action