

纳米羟基磷灰石/聚酰胺66仿生复合材料的非等温结晶动力学研究*

张翔,李玉宝,左奕,吕国玉,牟元华

(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: 用差示扫描量热仪(DSC)研究了不同比例的纳米羟基磷灰石(nano-hydroxyapatite, n-HA)/聚酰胺66(polyamide 66, PA66)仿生复合材料的非等温结晶行为。结果表明:(1)纳米羟基磷灰石的加入,起到了异相成核剂的作用,提高了PA66的结晶速率,且结晶速率随纳米羟基磷灰石的含量的增加而增加,纯PA66的结晶度则随着纳米羟基磷灰石的增加而降低。(2)PA66和复合材料的结晶峰都随降温速率的增加从高温向低温方向移动,且结晶峰变宽。(3)以Mo法进行非等温结晶数据处理,得到的 $F(T)$ 随结晶度的增加而增加, α 值却几乎不随结晶度变化,表明降温速率越快,单位结晶时间达到的结晶度越高,但各降温速率下的结晶方式基本相同。

关键词: 纳米羟基磷灰石;聚酰胺66仿生复合材料;非等温结晶动力学;Mo法

中图分类号: TB39

文献标识码:A

文章编号:1001-9731(2005)04-0639-04

1 引言

仿生材料的研制是当前材料科学中学科交叉的前沿领域。纳米材料与技术应用以后,仿生材料研究的热点已开始转向纳米复合材料,这是因为生物体的某些组织或器官实际上是一种天然的纳米复合材料。例如,动物的牙齿就是由定向的羟基磷灰石纳米纤维与胶质基体复合而成,而动物的骨骼是由胶质基体与纳米羟基磷灰石构成的一种复合体,胶质基体柔软,有着良好的韧性,而纳米羟基磷灰石起着结构增强作用,使牙齿和骨骼既具有刚性又具有良好的韧性^[1]。因此,合成具有生物活性和生物相容性的、可用于骨损伤、骨缺损修复的羟基磷灰石/聚合物仿生复合材料是生物医学工程研究的热点问题。最具代表性的是Bonfield等人^[2]开发的羟基磷灰石/聚乙烯复合材料,通过调节羟基磷灰石和聚乙烯的比例,可得到弹性模量范围为1~9 GPa的复合材料,该模量正好在自然骨弹性模量范围之内,目前以HAPEX™为商品名的HA/PE复合材料已在临床上得到了应用。

聚酰胺66无毒,无臭,具有优良的耐磨性、耐腐蚀性、成型加工性和力学性能^[3]。聚酰胺大分子链中有着与蛋白质类似的酰胺键结构,生物相容性好,人们很

早就尝试将它作为生物医学材料使用。吕刚等人^[4~6]将聚酰胺制成髓内针选择性用于股骨干骨折内固定,通过实验动物骨折模型,观察了骨折愈合的组织学变化,效果良好,但材料的强度不够。

李玉宝等人^[7~13]将水热合成的及常压下自制的纳米级羟基磷灰石(n-HA)浆料与聚酰胺66在溶剂中复合,得到了与自然骨结构相似,强度和模量相匹配的n-HA/PA66纳米仿生复合材料。该复合材料克服了单纯羟基磷灰石生物陶瓷脆性大、强度差、不易成型等缺点,在提高材料的韧性和力学性能的同时,保持了该复合材料良好的生物相容性和生物活性。动物实验和临床验证表明,n-HA/PA66复合材料在修复骨缺损,作为骨水泥治疗骨质疏松等方面具有很好的应用前景。

聚酰胺是一类部分结晶的高聚物,它的结晶度、结晶速率等结晶行为直接影响到聚酰胺复合材料的物理化学性能。关于聚酰胺纳米复合材料结晶行为的研究已有一些报道^[14~18],但大都集中于聚酰胺与层状硅酸盐如蒙脱石等纳米复合材料的研究。关于纳米羟基磷灰石增强聚酰胺66的仿生复合材料结晶行为的研究还未见报道。本文采用差示扫描量热仪(DSC)研究了n-HA/PA66纳米复合材料的非等温结晶行为,并将其与纯PA66的结晶行为进行了比较。

2 实验

2.1 样品

聚酰胺66,分子量为18000,日本Asahi化工株式会社提供;纳米羟基磷灰石浆料,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,加入PA66在120~160℃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^[12]。

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

2.2 非等温结晶动力学测试

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复合材料非等温结晶过程中热焓随时间的变

* 收稿日期:2004-09-20 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。

化。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, 以消除热历史, 然后分别以 1.25、2.5、5、10 /min 的冷却速率从 280 降温至 100, 并记录不同降温速率下热焓的变化。

3 非等温结晶动力学测试

关于聚合物非等温结晶动力学研究方法有很多^[19-21], 本文采用 Mo 法^[21]来研究复合材料的非等温结晶过程。它是在 Avrami 方程^[22]和 Ozawa 方程^[19]的基础上衍变而来的。Avrami 方程主要用于研究聚合物材料的等温结晶过程, 其表达式如下:

$$\lg[-\ln(1-X_c)] = \lg k + n \lg t \quad (1)$$

$$X_c = \frac{X_c(t)}{X_c(\infty)} \quad (2)$$

n 是 Avrami 指数, k 是等温结晶速率常数, $X_c(t)$ 和 $X_c(\infty)$ 分别是 t 时刻和结晶平衡时刻的结晶度, X_c 是 t 时刻的相对结晶度, 它与结晶放热效应 H 成正比, 即与 DSC 曲线的峰面积有关:

$$X_c = \frac{H_c(t)}{H_c(\infty)} = \frac{\int_0^t \left[\frac{dH_c(t)}{dt} \right] dt}{\int_0^{\infty} \left[\frac{dH_c(t)}{dt} \right] dt} \quad (3)$$

Ozawa 于 1971 年将 Avrami 方程进行了改进, 将其应用于非等温结晶过程, 得到了 Ozawa 方程:

$$\lg[-\ln(1-X_c)] = \lg K_{(T)} + m \lg R \quad (4)$$

$K_{(T)}$ 是非等温结晶常数, m 是 Ozawa 指数。但是由于在不同的冷却速率下, 聚合物结晶的温度区间相差很大, 从而导致了 Ozawa 方程应用的局限性^[23]。

Mo 法又被称为 R - t 关系法, 因为在非等温结晶过程中, 时间 t 与温度存在如下关系:

$$t = \frac{T - T_0}{R}$$

式中 T 为 t 时刻的温度, T_0 为结晶开始 ($t=0$) 时的温度, R 为冷却速率。通过该关系式, 就可以将 Avrami 方程(1)和 Ozawa 方程(4)联系起来, 得到:

$$\lg R = \lg F_{(T)} - a \lg t \quad (5)$$

式中:

$$F_{(T)} = \left[\frac{K_{(T)}}{k} \right]^{1/m}, a = \frac{n}{m}$$

根据此方程, 在某一相同的结晶度下, 以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图, 得一组直线, 直线的斜率为 a , 截距为 $\lg F_{(T)}$ 。此时 $\lg F_{(T)}$ 具有明确的物理意义, 即对于同一体系而言, 在单位时间内体系达到相同结晶度时所需要的降温速率。

4 结果与讨论

4.1 纳米羟基磷灰石对 PA66 结晶行为的影响

图 1 是不同质量分数的纳米羟基磷灰石/聚酰胺 66 复合材料以 10 /min 等速降温的 DSC 曲线。从

图 1 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 1。从表 1 可以看出: (1) PA66 的 $t_{1/2}$ 比纳米羟基磷灰石增强的复合材料的 $t_{1/2}$ 要大些, 表明纳米羟基磷灰石起到了一定的异相成核剂的作用, 能加快 PA66 的结晶速率。但纳米羟基磷灰石含量为 30% 和 40% (质量分数) 的复合材料的半结晶时间差别不大, 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; (2) 复合材料的初始结晶温度和最大结晶温度分别比纯的 PA66 高 5~6 和 9~10。随着复合材料中纳米羟基磷灰石含量的增加, PA66 的结晶度逐渐降低。其原因是因为纳米羟基磷灰石晶核一方面会导致 PA66 的晶粒变小, 另一方面, 由于纳米羟基磷灰石与 PA66 之间存在很强的界面作用, 会阻碍 PA66 大分子链的有序排列形成晶体, 从而导致复合材料的结晶熔融热焓和结晶度都有所降低。

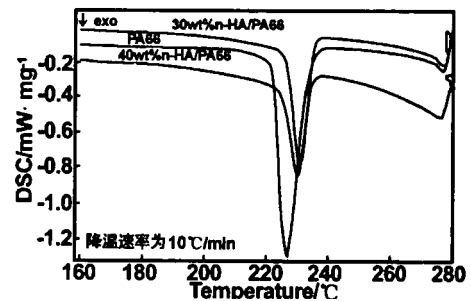


图 1 n -HA/PA66 复合材料的 DSC 降温曲线

Fig 1 Cooling curves of nano-hydroxyapatite/PA66 composites

表 1 聚酰胺 66 及其复合材料的热动力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of polyamide 66 and its composites

Samples	T_{ci}	$T_{c,max}$	$t_{1/2}$	H_c	X_c
n -HA/PA66	()	()	(min)	(J/g)	(%)
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

4.2 降温速率对 PA66 和 n -HA/PA66 结晶行为的影响

图 2~图 4 是纯 PA66、含 30%、40% (质量分数) n -HA 的复合材料分别在不同降温速率下的 DSC 曲线, A、B、C、D 依次代表降温速率为 1.25、2.5、5、10 /min 时热焓随时间的变化曲线。从图中可以看出, 随着降温速率的增加, PA66 和 n -HA/PA66 复合材料的结晶峰都从高温向低温移动, 而且结晶峰变宽, 表明结晶的范围变宽。这是因为结晶性高聚物的分子链进入晶格是一个松弛的过程, 需要一定的时间来完成, 当降温速率增加时, 相同温度区间内的时间减少, 同时温度滞后, 因此在 DSC 曲线上表现为结晶峰向低温方向移动并变宽。

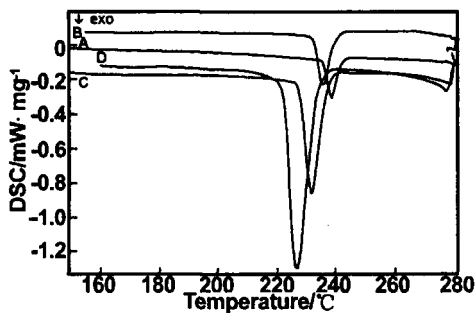


图2 PA66在不同降温速率下的DSC曲线

Fig 2 DSC curves of polyamide 66 at different cooling rate

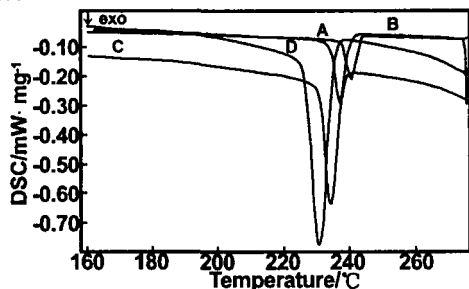


图3 30%(质量分数)n-HA/PA66复合材料在不同降温速率下的DSC曲线

Fig 3 DSC curves of 30wt % n-HA/PA66 at different cooling rate

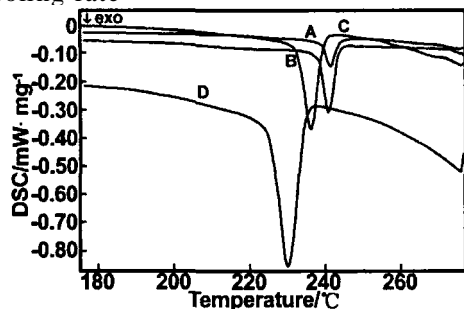
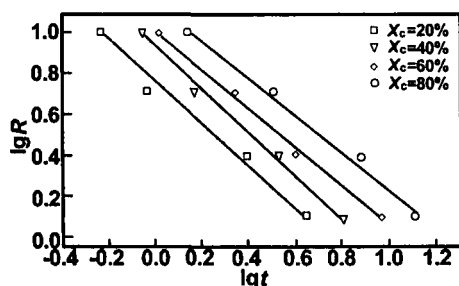


图4 40%(质量分数)n-HA/PA66复合材料在不同降温速率下的DSC曲线

Fig 4 DSC curves of 40wt % n-HA/PA66 at different cooling rate

4.3 Mo法处理PA66和n-HA/PA66复合材料的非等温结晶行为

图5是30%(质量分数)n-HA/PA66复合材料在不同结晶度下 $\lg R$ 对 $\lg t$ 所作的曲线。

图5 30%(质量分数)n-HA/PA66的复合材料在不同结晶度下 $\lg R$ 对 $\lg t$ 的曲线Fig 5 Curves of $\lg R$ versus $\lg t$ for different relative crystallization degree for 30wt % n-HA/PA66 composite

从图5中可以看出,用Mo法来处理n-HA/PA66复合材料能得到很好的线性关系,从而易于计算出 $F_{(T)}$ 和 a 值。表2是不同质量分数的n-HA/PA66复

合材料在不同结晶度下的非等温结晶动力学参数 $F_{(T)}$ 和 a 值。

从表2可以看出,同一组材料的 a 值基本上接近, $F_{(T)}$ 的值则随着复合材料的结晶度的增加而增加。 $F_{(T)}$ 值大,表明在相同的时间内,对于同一种材料要使其相对结晶度越大,则需提高其冷却速率。也就是说,对于同一种材料而言,在相同的时间内结晶,冷却速率越大,该材料所达到的相对结晶度越大。同时可以看出,相同结晶度下的PA66和n-HA/PA66复合材料,加入纳米羟基磷灰石后 $F_{(T)}$ 值减小。说明在相同的时间内,若要使材料达到相同的结晶度,加入羟基磷灰石比不加时所需的冷却速率小。换言之,在相同的冷却速率下,加入纳米羟基磷灰石会减少材料的结晶时间。但是大量填料的加入时,由于填料和树脂基体的界面作用增强,阻碍大分子链的运动,从而使整个复合材料的结晶度下降,该结论与前面的结果一致。

表2 PA66和n-HA/PA66复合材料的非等温结晶动力学参数

Table 2 Values of nonisothermal crystallization kinetic parameters for PA66 and n-HA/PA66 composites

	X_c %	$F_{(T)}$	a
PA66	20	12.58	1.14
	40	15.49	1.13
	60	18.62	1.16
	80	22.91	1.18
30%(质量分数) n-HA/PA66	20	6.03	1.07
	40	8.71	1.06
	60	10.47	1.02
40%(质量分数) n-HA/PA66	20	3.80	1.19
	40	6.03	1.21
	60	8.71	1.18
	80	13.48	1.18

总之,采用Mo法能较好地解释n-HA/PA66复合材料的非等温结晶过程。更为重要的是, $F_{(T)}$ 值具有明确的物理意义,即当结晶时间相同时,代表了体系达到某一结晶度时所必须选取的冷却速率。这对于控制一定结晶度的制品所需采用的冷却工艺具有实际指导意义。

5 结论

(1) 纳米羟基磷灰石的加入,一方面起到了异相成核剂的作用,提高了PA66的结晶速率;另一方面,由于纳米羟基磷灰石与聚酰胺之间的强界面作用,阻碍了聚酰胺分子的有序排列,降低了PA66的结晶度。

(2) 随着降温速率的增加,PA66和n-HA/PA66复合材料的结晶峰都从高温向低温移动,而且结晶峰变宽,表明它们的结晶的范围随降温速率的增加而变宽。

(3) 采用 Mo 法来处理纳米羟基磷灰石/聚酰胺 66 复合材料的非等温结晶行为, $\lg R$ 和 $\lg t$ 之间的线性关系好。同一组材料的 a 值基本上接近, $F_{(T)}$ 的值则随着复合材料的结晶度的增加而增加。 $F_{(T)}$ 值大, 表明在相同的时间内, 对于同一种材料要使其相对结晶度越大, 则需提高其冷却速率。

参考文献:

- [1] 贡长生, 张克生. 新型功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] Bonfield W, Grynblas M D, Tully A E, et al. [J]. Biomaterials 1981, 2:185-186.
- [3] 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.
- [4] 吕刚, 丁卫, 金成壁, 等. [J]. 解剖科学进展, 1999, 5(2):177.
- [5] 吕刚, 丁卫, 金成壁, 等. [J]. 中国医科大学学报, 1998, 27(4):350.
- [6] 吕刚, 王星铎, 丁卫, 等. [J]. 现代康复, 1998, 2(7):684.
- [7] 严永刚, 李玉宝, 汪建新, 等. [J]. 塑料工业, 2000, 28(3):38.
- [8] 王学江, 汪建新, 李玉宝, 等. [J]. 高技术通讯, 2000, 11(6):92.
- [9] 郭颖, 李玉宝, 严永刚. [J]. 四川大学学报(自然科学版), 2002, 39(3):479.
- [10] 王学江, 李玉宝. [J]. 高技术通讯, 2001, 5:1-3.
- [11] Wang Xuejiang, Li Yubao, Wei Jie, et al. [J]. Biomaterials, 2002, 23:4787-4791.
- [12] Wei Jie, Li Yubao. [J]. European Polymer Journal, 2004, 40:509-515.
- [13] 李玉宝. 纳米生物医药材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 47.
- [14] Harvey E D, Hybart F J. [J]. J Appl Polym Sci, 1970, 14:2133-2143.
- [15] 李刚, 李滨耀, 暴玉臣, 等. [J]. 高分子学报, 1992, 3:372.
- [16] 李瑞霞, 解孝林, 谢新光, 等. [J]. 高分子学报, 1994, 3:307.
- [17] 尹志辉, 张晓民, 张亚杰, 等. [J]. 中国塑料, 1995, 9(6):56.
- [18] 李强, 赵竹第, 欧玉春, 等. [J]. 高分子学报, 1997, 2:188.
- [19] Ozawa T. [J]. Polymer, 1971, 12:150-158.
- [20] Jeziorny A. [J]. Polymer, 1978, 19:1142.
- [21] Liu Jieping, Mo Zhishen. [J]. Acta Polymeric Sinica, 1993, (1):1-6.
- [22] Avrami M. [J]. J Chem Phys, 1939, 7:1103.
- [23] Nishi T, Wang T T. [J]. Macromolecules, 1975, 8:909.

The study of nonisothermal crystallizing kinetics for nano-hydroxyapatite/ polyamide 66 composites

ZHANG Xiang, LI Yu-bao, ZUO Yi, LU Guo-yu, MU Yuan-hua
(Analytical and Testing Center, The Research Center of Nano-Biomaterials, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The nonisothermal crystallization kinetics of pure PA66 and n-HA/PA66 composites with 30wt%, 40wt% of nano-hydroxyapatite (n-HA) respectively has been studied by means of differential scanning calorimeter (DSC). The results showed that: (1) The addition of n-HA in PA66 played a role of nucleating agent and enhanced the crystallization growth rate. The more of n-HA in the composites, the faster of the crystallization growth rate. However, more nano-hydroxyapatite in the composites would strengthen the interface action and make polyamide 66 molecules to crystallize, which induced the relative crystallization degree to decrease. (2) The crystallizing curves of pure PA66 and n-HA/PA66 composites moved from higher temperature to lower temperature with the increase of cooling rate, and the width of crystallizing peak became larger. (3) Mo method applied to deal with the nonisothermal data could get good linear relation between $F_{(T)}$ and a . For the same composite, the value of a was almost the same at different relative crystallization degree, and the values of $F_{(T)}$, however, decreased with the increase of the relative crystallization degree, indicating the crystallizing rate became greater in the unit time with the increase of cooling rate, but the trend of crystallizing was almost the same at different cooling rate.

Key words: nano-hydroxyapatite; polyamide 66; biomimetic composites; Mo method nonisothermal crystallization kinetics

《功能材料》2003 年的他引总频次创历年新高

2004 年 10 月科学技术文献出版社公开出版的《2004 年版中国科技期刊引证报告》(简称 CJKR-2004) 上公布的数据表明: 2003 年《功能材料》的他引总频次为 775 次, 与往年相比, 这一指标值已创历年新高, 较 2002 年增加了 14.1 个百分点, 说明一年来《功能材料》的学术质量有了进一步提高, 自 1998 年以来, 《功能材料》的他引总频次值如下表所示。

年 份	1998	1999	2000	2001	2002	2003
他引总频次(次)	182	232	367	491	679	775

他引总频次是指期刊自创刊以来所刊载的论文在统计当年被其它统计源期刊(不含刊物本身)所引用的总次数。从而可消除因自引过多而使该刊的总被引频次偏高的不正常现象, 而能更加客观和准确地评价期刊的影响和作用。

(范文田 供稿)