

# 羟基磷灰石/聚己内酯复合材料的溶液共混制备与力学性能研究

邓迟<sup>1,2</sup>, 杨晓兵<sup>2</sup>, 鲁雄<sup>2</sup>, 周绍兵<sup>2</sup>, 屈树新<sup>2</sup>, 翁杰<sup>2</sup>

(1. 乐山师范学院, 四川 乐山 610004; 2. 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

**[摘要]** 将羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)和聚己内酯(polycaprolactone, PCL)先分散到 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)有机溶剂中, 在 60℃ 温度下不断搅拌, 缓慢去除有机分散剂, 干燥后打碎共混物, 放入模具中在 120℃ 热压, 获得 HA/PCL 复合材料薄膜。红外光谱(FTIR)表征发现, HA/PCL 复合材料的基本组成为 HA 和 PCL, 没有新的组成相出现, 表明溶液共混处理属于物理混合, 混合过程中没有产生新的组成。力学性能测试表明, 溶液共混和热压制备方法能够增加 HA 与 PCL 的结合力, 提高材料的弹性模量。HA 与 PCL 的界面结合是机械性质的, 微纳米尺度的 HA 填充相总体上易使 HA/PCL 复合材料脱落或松动, 导致强度较低。另一方面, 在本研究的制备工艺下, 适当地控制 HA 的含量, 微米级的 HA 能够明显地提高复合材料的屈服强度, 使 HA 成为 PCL 基复合材料的增强相。

**[关键词]** 溶液共混; 热压; 复合材料; 力学性能

**[中图分类号]** R318.08

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)02-0014-02

## Solution-Co-blending Preparation and Mechanical Properties of Hydro-apatite/Polycaprolactone Composite Biomaterials

DENG Chi<sup>1,2</sup>, YANG Xiao-bing<sup>2</sup>, LU Xiong<sup>2</sup>, ZHOU Zhao-bing<sup>2</sup>, QU Shu-xin<sup>2</sup>, WENG Jie<sup>2</sup>

(1. Leshan Normal School, Leshan 610004, China;

2. Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, Chengdu 610031, China)

**[Abstract]** Hydroxyapatite(HA) particles and Polycaprolactone (PCL), as two basic compositions of composite were firstly dispersed in N,N-Dimethylacetamide(DMAC) dispersant, and then the DMAC was by inches cleaned out by intensively stirring in 60℃. The mixture obtained including HA and PCL was fallen to pieces, and then pressed at 120℃ in hot-pressing machine, finally, thin film of HA/PCL composite film was prepared. These results of FT-IR show that HA/PCL composite is made up of HA fillers and PCL matrix and no new chemical composition is found in as-preparation materials. Mechanical property testing illuminates that bonding strength between HA and PCL is enhanced and tensile modulus of HA/PCL composite is obviously improved. However, puny mechanical bonding between HA fillers and PCL matrix directly leads to lower yield stress, while that composite containing 20% HA fillers exhibites a higher strength. On the other hand, under the condition of effectively controlling HA contents in microstructure of composite film, HA filler can make maximum stress of PCL-matrix composite improve and become a buildup composition of composite.

**[Key words]** Solution co-blending; Hot-pressing; Composite; Mechanical properties

## 0 引言

羟基磷灰石(HA)在组成与结构上与机体骨中的无机物相似, 在生物学特性方面, 有良好的生物相容性和骨传导性, 能与骨组织形成直接的骨性结合<sup>[1]</sup>。但 HA 作为结构材料较脆, 不能达到相应的强度和疲劳承受力。聚己内酯(polycaprolactone, PCL)具有良好的生物相容性, 可在体内降解, 且降解速率比聚乳酸等有机物慢<sup>[2,3]</sup>。因此, 将这 2 种材料复合为一种新的材料

后, 能够达到性能互补或提高。研究表明, HA/PCL 复合材料不仅可显著改善材料的骨结合能力, 组分中的 HA 还可为骨缺损部位提供优质的钙和磷来源。然而, 现在获得的 HA/PCL 复合材料, 力学性能虽有些改善, 但仍不能满足它的实际要求<sup>[4-5]</sup>。

目前, 制备 HA/PCL 复合材料主要有溶液共混、原位聚合等多种方法<sup>[6-7]</sup>, 其中, 溶液共混法在提高材料的力学性能上效果较好, 从而受到重视。另外, 传统的热压法是在 PCL 加热软化成为半流体的情况下与 HA 共混, 然后加压成型。PCL 易于热降解, 若加热温度不太高, 流动性必然不会太好, 这会导致二者混合不充分, 破坏材料力学性能。因此, 本文在热压前, 采用 N, N-二甲基乙酰胺(DMAC)作为分散剂, 将两相材料在 DMAC 中充分混合分散, 然后在低温下去除 DMAC, 改善 HA 在 PCL 中的分散性, 再热压成型, 以获得较好的力学性能。

**[收稿日期]** 2007-12-18

**[基金项目]** 教育部“跨世纪优秀人才培养计划”基金项目[教技函(2002)48号]

**[作者简介]** 邓迟(1973-), 男, 湖北石首人, 硕士, 副教授, 主要从事纳米复合生物材料的研究。

## 1 试验部分

### 1.1 HA/PCL 复合材料的制备

先将 HA 粉(平均粒径为 150nm,江苏南京)和 PCL(分子量 50 000,日本)分别分散到 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC,成都金山化学试剂有限公司)中,搅拌 24h,然后相互混合,再在恒温磁力搅拌器(84-1A 型,江苏金城国胜仪器厂)中搅拌,60℃ 温度下加热,去除 DMAC,在真空恒温加热箱中加热进一步除去 DMAC,再打碎,放入模具中在温度为 120℃ 下,在热压机(Vaser,美国)中成型为薄膜。

### 1.2 复合材料力学性能的测试

将热压成型的 HA 质量分数为 0%、20% 及 40% 的薄膜,用切刀切成 75mm×40mm×0.5mm 标准试样,在万能测力机(Instron,美国)上检测材料的弹性模量和屈服应力。

### 1.3 复合材料红外表征和断口电镜观察

将热压成型的 HA/PCL 复合材料进行红外光谱表征,以判断获得的复合材料是否有新的组成出现。

在扫描电镜(Quanta200 型,日本)下观察拉断的复合材料(含 40% HA)薄膜断口的形貌,判断 HA 在基体 PCL 中的分布和它们的界面结合情况。

## 2 试验结果

### 2.1 红外表征

图 1 给出了基材 PCL、填充相 HA 及 HA/PCL 复合材料的红外图谱。曲线 a 上 1 720cm<sup>-1</sup>、1 190cm<sup>-1</sup>、2 860cm<sup>-1</sup> 及 1 290cm<sup>-1</sup> 处分别为六元内脂 C=O 键、C—O 键、亚甲基上 C—H 键及(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> 的面内振动峰。曲线 c 上 3 570cm<sup>-1</sup> 和 962cm<sup>-1</sup> 处为—OH 的伸缩振动峰和 P—O 键的伸缩振动峰。曲线 b 则由曲线 a 和曲线 c 叠加,含有 PCL 和 HA 所有的特征峰,表明通过溶液共混获得的复合材料的基本组成是 PCL 和 HA。另外,由图 1 中可以看到各吸收峰基本无偏移发生,表明 PCL 和 HA 两者之间没有发生化学反应生成新的物质;并且从曲线 b 看,没有氨基的吸收峰出现,表明在试验过程中已经基本将二甲基乙酰胺溶剂除去。

### 2.2 弹性模量

图 2 显示,随着复合材料中 HA 填充相含量的增加,弹性模量也随之增大。当 HA 质量分数从 0% 增大到 40% 时,复合材料的弹性模量从 130.99MPa 增大到 260.59MPa。这些结果表明:在通过溶液共混和热压法获得的复合材料中,无机粒子 HA 能够增加有机材料 PCL 的弹性模量。

### 2.3 屈服应力

图 3 说明,随着 HA 填充相在 HA/PCL 复合材料中含量增加,屈服应力出现先从 14.09MPa 到 15.13MPa 增加,后从 15.13MPa 到 13.16MPa 下降的趋势。从这个结果可见,在 HA 质量分数为 20% 时,HA 起到增加屈服强度的作用;而其含量变为 40% 时,破坏了基体的屈服强度,复合材料的强度降低了。

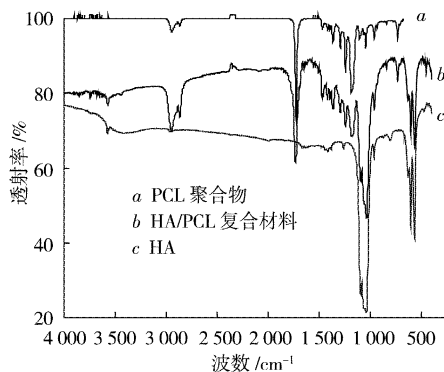


图 1 红外图谱

Figure 1 Infrared spectrogram

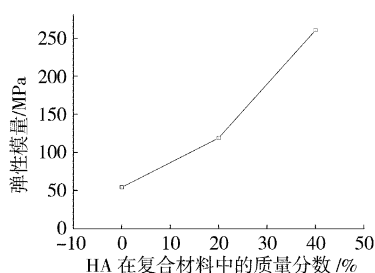


图 2 复合材料中 HA 的质量分数与弹性模量的关系

Figure 2 Dependence of tensile modulus on HA loading( mass% ) for HA/PCL composites

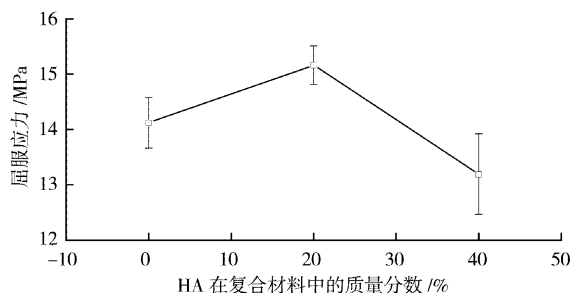


图 3 复合材料中 HA 的质量分数与屈服应力的关系

Figure 3 Dependence of yield stress on HA loading( mass% ) for HA/PCL composites

### 2.4 断口观察

图 4 显示的是 HA 质量分数为 40% 的 HA/PCL 复合材料的拉断断口形貌。图 4a 显示整体上 HA 分布在材料断面的各处,有一些细小的 HA 颗粒附着在 PCL 上,这说明溶液共混对 HA 的分散起到了一定的作用。但是,在断口的另外一些区域出现 HA 大团聚块。图 4b 更加明显地显示出 HA 的团聚形态,平均粒径为 150nm 的 HA 通过溶液共混处理后仍然发生了一些团聚,变成了接近 1μm 的大块颗粒。

## 3 讨论与分析

图 1 试验结果说明,该材料主要组成相为 HA 和 PCL 原料,没有出现二者的中间产物。这反映了性能相去甚远的 HA 和

(下转第 49 页)

- [21] Kong Ming, Zhao Wenji, Wei Lun, et al. Investigations on microstructure and hardening mechanism of TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite coatings [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40 (9): 1-6
- [22] 孔明, 胡晓萍, 董云杉, 等. Ti-Si-N 复合膜的界面相研究[J]. 物理学报, 2005, 54(8): 3 774-3 779
- [23] Yu-Hsia Chena, Kitty W Leea, Wen-An Chioua, et al. Synthesis and structure of smooth, superhard TiN<sub>y</sub>SiN<sub>x</sub> multilayer coatings with an equiaxed microstructure [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 209-214
- [24] Steyer P, Pilloud D, Pierson J F, et al. Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4 158-4 162
- [25] Diserens M, Patscheider J, Lévy F. Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN<sub>x</sub> physical-vapor-deposited thin films [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120/121: 158-165
- [26] Zhang C H, Lu X C, Wang H, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6 141-6 153
- [27] Deschaux-Beaume F, Frétyb N, Cutard T, et al. Oxidation modeling of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN ceramic: microstructure and kinetic laws [J]. Ceramics International, 2007, 33(7): 1 331-1 339

(上接第 15 页)

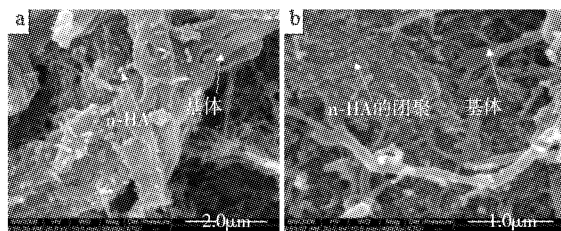


图4 HA/PCL 复合材料拉伸断口的 SEM 形貌

Figure 4 SEM images of fracture surfaces of HA/PCL composites

PCL 在溶液共混的处理过程中只是机械混合, 其后的热压处理也没有使原料发生化学反应而出现新相。在复合材料不出现新相的前提下, 本文采用机械搅拌溶液共混方法, 旨在使填充相 HA 在 PCL 基体中形成较均匀有效的分布, 这会有利于改善 HA/PCL 复合材料的力学性能。从图 2 的结果可见, 对材料热压制备前的溶液共混处理, 一定程度上使 HA 在 PCL 中均匀分布, 达到增强材料的目的。当 HA 填充相在复合材料中的质量分数从 0% 变为 20% 时, 复合材料的屈服强度比纯 PCL 大, HA 起到了增强相的作用, 这说明了本研究采用的溶液共混处理方法对含量小于 20% 的微米级 HA 分散有一定的效果。但是, 当增加填充相含量到 40% 时, 屈服强度反而下降。从图 4 结果来看, 主要是因为填充相 HA 发生团聚形成了大颗粒, 使应力易于集中而破坏其强度。另外, 本研究的热压处理得到的 HA/PCL 的弹性模量, 随着 HA 填充相在复合材料中含量的增加, 其弹性模量也随之增大, 当 HA 质量分数为 40% 时, 复合材料的弹性模量达到 260.97MPa, 比纯 PCL 高 4 倍。这说明了本研究的热压制备工艺能够有效地提高 HA/PCL 复合材料的弹性模量。

无机物 HA 填充相与有机物基体材料 PCL 性质相异太甚, 导致二者界面只能是机械结合, 在拉伸力的作用下易于脱落, 极大地影响材料的力学强度<sup>[8]</sup>。从图 4 结果来看, 只有一些 HA 颗粒附着在基体 PCL 上, 两种材料本身性质的巨大差异决定了这种附着力甚微。并且, 当 HA 在复合材料中的含量增大到 40% 时, 大部分 HA 被 PCL 排斥而聚集在一起, 使得材料的内部物相分界清晰, 这势必破坏了复合材料的力学强度。因此, 要提高力学强度, 在适当的 HA 含量的基础上, 改善填充相与基体材料的界面结合成为关键因素之一。对 HA 进行有机物改性处理, 使有机物改性剂成为连接 HA 与 PCL 的界面过渡桥, 成为 HA/PCL 复合材料的后续研究方向。

## 4 结 论

1) 热压制备前采用 DMAC 溶剂的溶液共混处理, 一定程度上有效改善了微米级的 HA 填充相在 PCL 基体中的分布, 使 HA/PCL 复合材料的屈服强度增加。

2) 溶液共混和热压制备连用的制备工艺能够有效地提高 HA/PCL 复合材料的弹性模量和屈服应力。

3) 采用溶液共混和热压制备工艺, 在适当的 HA 含量的基础上, 减少 HA 的团聚, 改善填充相与基体材料的界面结合成为提高力学强度的关键因素。

## [参 考 文 献]

- [1] Andriano K P, Daniels A U, Leller J L. Biocompatibility and mechanical properties of a totally absorbable composite material for orthopedic fixation devices [J]. J. Appl. Biomater, 1992, 3(12): 197-206
- [2] Wang M, Potter D, Bonfield W. Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: structure and properties [J]. British Ceramic Transaction, 1994, 5(93): 91-105
- [3] Deb S, Wang M, Tanner K E, et al. Hydroxyapatite polyethylene composites: effect of grafting and surface treatment of hydroxyapatite [J]. Mater Sci: Mater Med, 1996, 6(7): 191-201
- [4] Wang M, Joseph R, Bonfield W. Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology [J]. Biomaterials, 1998, 19(7): 2 357-2 366
- [5] Hae-Won Kim. Hydroxyapatite/poly( $\epsilon$ -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery [J]. Biomaterials, 2004, 25(14): 1 279-1 287
- [6] Chen B Q, Kang S. Mechanical and dynamic viscoelastic properties of hydroxyapatite reinforced poly( $\epsilon$ -caprolactone) [J]. Polymer Testing, 2005, 24(5): 978-982
- [7] Chen B Q, Kang S. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxyapatite composites: effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties [J]. Polymer Testing, 2005, 24(3): 64-70
- [8] Fambri L, Migliaresi C, Piskin E. Poly(D, L-lactide/ $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxyapatite composites [J]. Biomaterials, 2000, 21(5): 2 147-2 154