

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.005

# 聚乳酸/可再生胶原-纤维素复合材料的制备

李双雯<sup>1</sup>, 崔永生<sup>2</sup>, 张琳<sup>1</sup>, 徐丽丽<sup>1</sup>

(1. 北华航天工业学院材料工程学院, 河北廊坊 065000; 2. 北京铁科首钢轨道技术股份有限公司, 北京 100000)

**摘要:** 通过超分子组装的方式制备了多孔胶原/纤维素气凝胶, 再通过真空浸渍法与聚乳酸(PLA)复合, 经固化后得到完全填充的 PLA/胶原-纤维素三维复合材料。首先利用红外光谱分析了多孔胶原/纤维素气凝胶的结构特性, 当胶原和纤维素质量比为 7:3 时, 制备的三维多孔气凝胶最好。由于胶原蛋白和纤维素优异的可降解、可再生能力, 进一步以胶原和纤维素质量比为 7:3 的样品为研究对象, 探讨其溶解再生能力, 发现胶原/纤维素气凝胶有优异的溶解再生性能, 溶解后胶原/纤维素气凝胶结晶性能基本保持稳定。将溶解再生前后的气凝胶与 PLA 复合, 获得的 PLA/胶原-纤维素三维复合材料具有质量轻、密度低、热稳定性好、弹性强等优异性能。研究发现经过 100 圈循环, PLA/胶原-纤维素复合材料在 20 kPa 应力作用下压缩形变为 19.74%, 形变量与初始样品的形变量基本相同。溶解再生后的 PLA/胶原-纤维素复合材料其压缩回弹性稍有下降, 经过 100 圈循环其形变量为初始样品形变量的 94.1%。

**关键词:** 聚乳酸/胶原/纤维素复合材料; 可再生; 热稳定性; 力学性能

**中图分类号:** TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0027-05

## Preparation and Characterization of Reproducible Polylactic Acid/Collagen-Cellulose Composites

Li Shuangwen<sup>1</sup>, Cui Yongsheng<sup>2</sup>, Zhang Lin<sup>1</sup>, Xu Lili<sup>1</sup>

(1. School of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China;

2. Beijing Tieke Shougang Rail Technology Co., Ltd., Beijing 100000, China)

**Abstract :** A porous collagen/cellulose aerogel was prepared through supramolecular assembly and then compounded with polylactic acid(PLA) using the vacuum impregnation method. After curing, the fully filled three-dimensional PLA/collagen-cellulose composite was obtained. Firstly, the structural characteristics of porous collagen/cellulose aerogel were analyzed by using infrared spectroscopy. When the ratio of collagen to cellulose was 7:3, the three-dimensional porous aerogel was the best. Due to the excellent degradability and renewable nature of collagen and cellulose, further research was conducted on the solution and regeneration ability of collagen/cellulose aerogel. The research focused on a sample with a ratio of 7:3 of collagen and cellulose. It was found that collagen/cellulose aerogel had excellent solubility and regeneration performance. Additionally, the crystallization performance of collagen/cellulose aerogel remained stable after dissolution and refabrication. PLA/collagen cellulose composites obtained by compounding the aerogel before and after dissolution and regeneration with PLA exhibited excellent properties such as light-weight, low density, good thermal stability and strong elasticity. It was found that after 100 cycles, the compression deformation of the PLA/collagen cellulose composite under a 20 kPa stress was 19.74%. The deformation variability was essentially the same as that of the initial sample. After dissolution and regeneration, the compressive resilience of polylactic acid/collagen cellulose composite slightly decreased. After 100 cycles, its deformation was 94.1% of the initial sample's deformation.

**Keywords :** polylactic acid/collagen/cellulose composite ; reproducible ; thermal stability ; mechanical property

迄今为止,各种天然高分子,如胶原蛋白(col)、壳聚糖、明胶、蚕丝蛋白、纤维素等,因其可生物降解、可再生、生物相容性好等特性而被广泛研究<sup>[1-4]</sup>。col 是人体中含量最丰富、分布最广泛的蛋白质之

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(52003007)

**通信作者:** 李双雯,副教授,博士,主要研究方向为碳纳米复合材料、生物基复合材料

**收稿日期:** 2023-07-03

**引用格式:** 李双雯,崔永生,张琳,等. 聚乳酸/可再生胶原-纤维素复合材料的制备[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 27-31, 39.

Li Shuangwen, Cui Yongsheng, Zhang Lin, et al. Preparation and characterization of reproducible polylactic acid/collagen-cellulose composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 27-31, 39.

—<sup>[5]</sup>。它是肌腱、骨组织、皮肤、韧带、角膜和许多间质结缔组织的主要组成成分。然而,天然 col 也存在一些缺陷,如力学性能和热稳定性差,并且天然 col 在不进行改性的情况下很难满足应用要求。研究发现,通过交联的方法可以显著改善胶原基材料的力学性能,然而会影响胶原的物化性能<sup>[6]</sup>。随着纳米技术的发展,科学家研究探索更好地改善 col 力学性能的方法,通过将各类纳米填料与 col 复合,获得具有更好力学性能的纳米复合材料,扩展了其应用范围<sup>[7]</sup>。

纤维素是一种线性聚合物,具有丰富的羟基、良好的生物相容性和独特的物理化学性质,例如高结晶度、高保水能力、超细纳米纤维网络、高抗张强度和弹性模量等<sup>[8-9]</sup>。因此,将纤维素与 col 复合可以改善复合材料的性能。具有高度刚性结构的纤维素材料被加入 col 基质作为增强剂,符合绿色理念可持续性。胶原/纤维素复合材料由于其优异的物理化学性质,近年来成为生物医用、可降解材料、可再生等领域的一种重要生物基材料<sup>[10-12]</sup>。

笔者以 col 和羧基纤维素(CNF)为原料,通过超分子组装制备胶原/纤维素气凝胶,并与聚乳酸(PLA)进行复合制备 PLA/(col-CNF)复合体系,对其结构和性能进行了表征。由于 col 和 CNF 优异的可降解、可再生性能,笔者将 col-CNF 气凝胶重新分散后再次冷冻干燥制备三维气凝胶,并研究其与 PLA 复合后体系的性能。发现溶解再生的 PLA/col-CNF 复合材料热稳定性和力学性能仍然优异,但比初始 PLA/col-CNF 复合材料性能稍有下降。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

CNF:固含量 1%,桂林奇宏科技有限公司;

col(猪源):自制;

醋酸:分析纯,北京百灵威科技有限公司;

PLA: $M_w$  为 80 000,上海麦克林生化科技股份有限公司;

丙酮:分析纯,北京百灵威科技有限公司;

液氮:廊坊黎明气体有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor 27 型,德国 Bruker 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D8 Advanced 型,德国 Bruker 公司;

热重(TG)分析仪:TGA 2 型,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200 型,日立分析仪器(上海)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800 型,日本 Hitachi 公司;

万能材料力学测试仪:TST-C1007 A 型,泰仕特仪器有限公司;

冷冻干燥机:ZLGJ-30 型,宁波新芝生物科技有限公司;

真空干燥箱:DZF-100 型,郑州长城科工贸有限公司;

超声波清洗器:KQ-50E 型,昆山市超声仪器有限公司;

精密电子天平:AL104 型,梅特勒-托利多公司。

### 1.3 制备过程

将通过酶解法制备的 col(猪源)与 CNF 按不同比例进行混合,实验中所采用的 col 与 CNF 的质量比分别为 9:1,8:2,7:3 和 5:5。col 和 CNF 在机械搅拌作用下均匀混合,将混合溶液置于低温环境(4℃)下进行凝胶化反应 20 h。将凝胶化样品放入液氮环境下定向冷冻,随后将孔隙中充满冰微晶的定向凝胶放置在冷冻干燥机中,被冻结的凝胶在低压环境中冷冻干燥 30 h,最终得到 col-CNF 气凝胶。样品分别记为 col-CNF-1, col-CNF-2, col-CNF-3, col-CNF-4。

以丙酮为溶剂,配置质量分数为 5% 的 PLA 溶液,通过真空浸渍将 col-CNF 气凝胶与 PLA 复合,将浸渍后的样品用滤纸吸除表面多余 PLA,并将样品放置在真空烘箱中 60℃ 干燥 10 h,除去所含溶剂,获得 PLA/col-CNF 复合体系,研究其性能。干燥后称量复合材料质量,与 col-CNF 气凝胶对比,发现 col-CNF 添加比例为(4±0.3)%。

通过超声分散与球磨将 col-CNF 气凝胶重新溶解,再次冷冻干燥制备气凝胶,获得的再生 col-CNF 气凝胶也与 PLA 复合,复合过程完全相同,研究复合体系的性能,归纳再生前后体系性能变化规律。

### 1.4 结果表征

利用 FTIR 仪对 col-CNF 气凝胶进行结构表征。将不同组成的气凝胶样品放置在 55℃ 真空干燥箱中除水,然后与溴化钾充分研磨压片后进行测试。测试范围为 4 000 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

利用SEM对col-CNF的形貌进行观察。由于生物基气凝胶样品的电导率较差,对气凝胶样品进行喷金处理,喷金40 s。

利用XRD仪分析溶解再生前后气凝胶样品的结晶性能。具体测试条件为:CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.154$  nm, 扫描速度为5 °/min, 扫描范围为10°~70°。

利用TG仪和DSC仪分析PLA/col-CNF复合材料的热稳定性。将样品放置在55°C真空烘箱中烘干,然后进行测试表征。TG测试条件为:N<sub>2</sub>保护下,以10 °C/min的升温速率从30°C升温至800°C,记录样品的升温曲线。DSC测试条件为:以20 °C/min升温速率从30 °C升温至350 °C,记录整个过程中热流随时间变化的曲线。

采用万能电子试验机测试PLA/col-CNF复合材料及溶解再生样品制备的复合材料的压缩回弹性能,分析溶解再生前后样品的力学性能变化规律。设定压缩及回复速率为5 mm/min,环境温度25 °C,循环圈数为1~100次。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 col-CNF气凝胶可再生性能研究

CNF和col都是天然可降解高分子,自然界含量丰富、来源广泛。以CNF和col为原料制备的三维超轻气凝胶具有优异性能。图1是不同col和CNF添加比例制备的超轻气凝胶的红外光谱图,从图1可看出,col-CNF-1在3 310 cm<sup>-1</sup>处出现—OH伸缩振动吸收峰,随着CNF含量增加,3 310 cm<sup>-1</sup>附近—OH伸缩振动吸收峰向低波数方向移动。col-CNF-3气凝胶—OH伸缩振动吸收峰出现在3 306 cm<sup>-1</sup>处,当col和CNF质量比为5:5时,col-CNF-4气凝胶的—OH伸缩振动吸收峰出现在3 297 cm<sup>-1</sup>处。这是col分子与CNF间形成分子间氢键造成的<sup>[13]</sup>,随着CNF含量增加,col与CNF之间的氢键作用增大,—OH伸缩振动吸收峰向低波数方向移动。col-CNF-1气凝胶的C=O(col的酰胺I键)出现在1 654 cm<sup>-1</sup>处,col的酰胺II键吸收峰出现在1 554 cm<sup>-1</sup>处。随着CNF添加量的增加,两个吸收峰均发生蓝移,col-CNF-3气凝胶中col的酰胺I键和II键分别出现在1 632 cm<sup>-1</sup>和1 545 cm<sup>-1</sup>处。该吸收峰在不同比例col-CNF气凝胶中的移动表明在col和CNF间形成了新的氢键。同时,随着CNF添加量增加,col-CNF-3和col-CNF-4气凝胶在1 630 cm<sup>-1</sup>左右的吸收峰出现微小变化,很可能是CNF上—OH伸缩振动吸收峰与col的酰胺键重叠造成的结果。

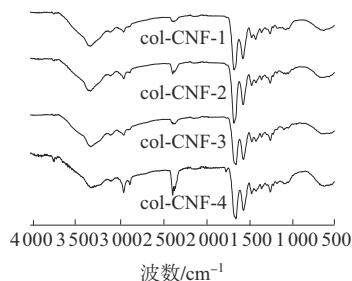


图1 不同col和CNF质量比时超轻气凝胶的FTIR谱图

图2是不同col和CNF添加比例制备的超轻气凝胶照片,从图2可以看出,col-CNF气凝胶呈现白色多孔结构,没有塌陷收缩现象出现。随着CNF添加比例的增多,气凝胶表面孔隙分布更加致密均匀,表面光滑度增加。当col和CNF气凝胶的质量比为7:3时,所制备的col-CNF-3气凝胶表面平整光滑,且孔隙分布均匀致密,三维骨架网络结构稳定。继续提升纤维素添加量,当col和纤维素的添加比例为5:5时,col-CNF-4表面仍呈多孔结构且无塌陷回缩现象出现,但是孔隙分布均匀性变差,气凝胶脆性增加。因此选择col和CNF的质量比为7:3的气凝胶样品研究其可再生性能。



图2 不同col和CNF质量比时超轻气凝胶图片  
(从左到右比例依次为,col:CNF=9:1,8:2,7:3,5:5)

为进一步研究col-CNF气凝胶的可再生性能,将性能最优的col-CNF-3气凝胶进行重新分散。利用超声分散及机械研磨相结合的方式将col-CNF-3超轻气凝胶重新分散于0.5 mol/L的醋酸溶液中,经过凝胶化、液氮定向冷冻及冷冻干燥,可以再次获得三维超轻col-CNF气凝胶,如图3所示。图3a是col-CNF-3气凝胶原样品,图3b是溶解再生后的气凝胶样品,从照片中可以看出,col-CNF-3气凝胶原样品表面光滑致密,没有塌陷及大孔隙聚集的现象出现。溶解再生后的气凝胶样品表面也呈现致密多孔结构,从表面形貌上看其与col-CNF-3气凝胶原样品没有较大差别,证明该col-CNF气凝胶具有优异的可再生性能。

图4是col-CNF-3气凝胶及其溶解再生后制备的气凝胶样品的XRD图。从图4可以看出,col-CNF-3气凝胶在 $2\theta = 27.7^\circ$ 和 $31.9^\circ$ 出现分别代表CNF(200)和(004)晶面的衍射峰<sup>[14]</sup>,而在10°到26°间

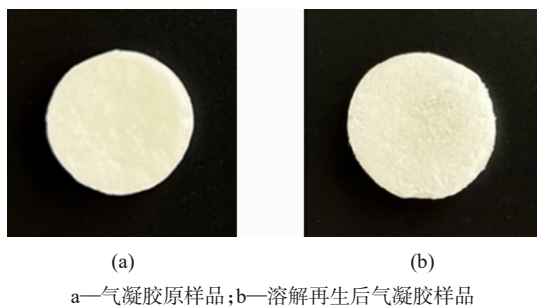


图3 col-CNF-3超轻气凝胶溶解再生前后的对比照片

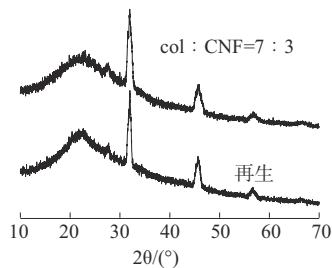


图4 col-CNF-3气凝胶及其溶解再生后制备气凝胶样品的XRD图

的大宽峰代表col的半结晶峰,证明col是一种无定形天然高分子<sup>[15]</sup>。col-CNF-3溶解再生后制备的气凝胶衍射峰位置与col-CNF-3气凝胶基本一致,说明溶解再生没有破坏气凝胶样品的结晶结构。

## 2.2 PLA/col-CNF复合材料的性能研究

进一步将col-CNF-3气凝胶及其溶解再生后制备的气凝胶与PLA复合,制备三维PLA/col-CNF复合材料。由气凝胶与PLA复合制备的三维复合材料非常轻。经自组装、氮冷定向冻、冻干及与聚合物复合后,超轻三维复合体系可以放在花蕊上,花蕊没有任何塌陷或形状变化,如图5所示。



图5 超轻PLA/col-CNF-3复合体系照片

分析研究PLA/col-CNF复合材料的热分解过程是研究其再生性能稳定性的关键,利用TG和DSC分别分析研究了col-CNF-3气凝胶及其溶解再生后制备的气凝胶分别与PLA复合后制备的三维复合材料的热稳定性。图6a是PLA/col-CNF复合材料的TG曲线,从图中可以看出,PLA/col-CNF复合材料的热失重过程分为两个阶段,第一阶段为样品吸附水分的挥发造成的质量损失;第二阶段为col, CNF及PLA的热解造成的质量损失。PLA/col-

CNF-3复合材料在116~240℃只有约3%的质量损失,说明在这个温度范围内,复合材料仍较稳定,继续升高温度,PLA/col-CNF-3复合材料开始迅速分解,其最大热失重速率( $T_m$ )对应的温度为330.7℃,其最终残余质量为35.1%。从图6b可以看出,对应的DSC曲线上PLA/col-CNF-3复合材料在320.1℃处出现了一个小的放热峰,正好同热失重速率转变温度 $T_m$ 相对应,其焓变为1.12 mW/mg。与PLA/col-CNF-3复合材料相比,重新溶解再生的气凝胶样品与PLA制备的复合材料热稳定性稍有下降,从图6a曲线可以看出,其 $T_m$ 对应的温度为314.3℃,比PLA/col-CNF-3复合材料下降16.4℃。重新溶解再生的PLA/col-CNF-3气凝胶复合体系最终残余质量为28.3%,其DSC曲线在315.2℃处出现小的放热峰,焓变为0.99 mW/mg(如图6b所示)。从TG和DSC数据可以看出,重溶再生的PLA/col-CNF复合体系的热稳定性稍有下降,这是由于重新溶解过程中超声分散和球磨都会对col和CNF结构产生不同程度的破坏,最终造成重溶再生的PLA/col-CNF复合材料热稳定性下降。

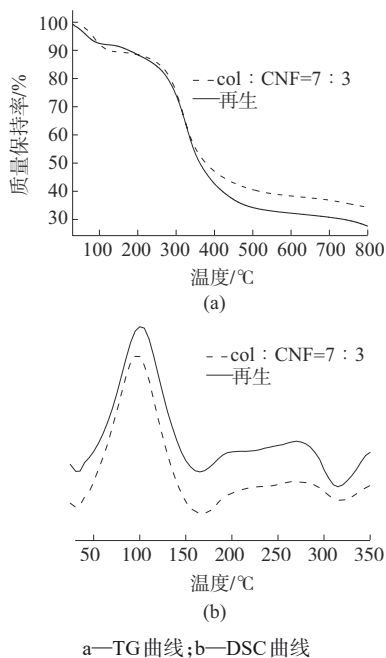
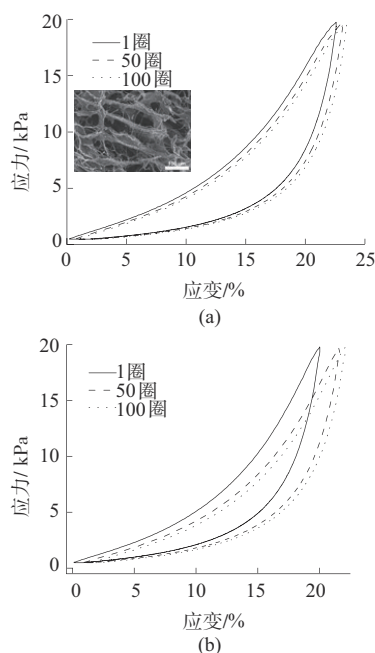


图6 PLA/col-CNF复合材料的TG和DSC曲线

进一步对比研究PLA/col-CNF-3复合材料和重溶再生的PLA/col-CNF复合材料的力学性能,探讨再生复合材料性能的稳定性。图7是PLA/col-CNF-3复合材料和重溶再生的PLA/col-CNF复合材料的循环压缩回弹曲线,在此三维生物基复合材料中,CNF构成样品的“骨架”结构,col层状结构与穿插于



a—PLA/col-CNF-3 复合材料(内插图:col-CNF-3 气凝胶 SEM 照片);

b—重溶再生的 PLA/col-CNF 复合材料

图7 PLA/col-CNF 复合体系的循环压缩回弹曲线

col 片层间的 CNF 组装形成的基本结构是影响复合材料尺寸稳定性的关键因素,同时也影响着复合材料的压缩回弹性能。从图 7a 可以看出,PLA/col-CNF-3 复合材料的压缩回弹曲线呈闭环,在 20 kPa 应力下压缩形变为 19.78%,且能回复初始状态。经过 100 圈循环,样品在 20 kPa 应力作用下压缩形变为 19.74%,形变量与初始样品的形变量基本相同。这是由于 col 与 CNF 相互穿插粘接形成交联网络(图 7a 内插图所示:col-CNF-3 气凝胶 SEM 照片),能够增大制备的三维复合材料的抗压程度和压缩后回复形变能力。同时纤维具有优异柔韧性,当受到压力作用时,片层间纤维可发生弯曲,压力消失后纤维恢复原状,增加了气凝胶的压缩回弹稳定性<sup>[16]</sup>。图 7b 是溶解再生的 PLA/col-CNF 复合材料,与 PLA/col-CNF-3 复合材料相比,其压缩回弹曲线稳定性稍有下降。溶解再生的 PLA/col-CNF 复合材料在 20 kPa 应力作用下压缩形变为 19.25%,经过 100 圈循环,溶解再生的 PLA/col-CNF 复合材料在 20 kPa 应力作用下压缩形变为 18.11%。这可能是由于溶解再生过程中,对 col 和 CNF 的微观结构及性能有一定破坏,造成再生气凝胶力学性能稍有下降。

### 3 结论

通过超分子组制备了多孔 col/CNF 气凝胶,再通过真空浸渍法经固化后得到完全填充的 PLA/col-CNF 复合材料。该复合材料密度低、质量轻、放在鲜花上不会压塌花瓣。复合材料具有优异热稳定性和压缩回弹性,在 20 kPa 应力下其压缩形变为 19.78%,且能回复初始状态。经过 100 圈循环,样品在 20 kPa 应力作用下压缩形变为 19.74%,形变量与初始样品的形变量基本相同。同时研究发现,多孔 col-CNF 气凝胶具有优异可再生性能,经过超声分散与球磨可以将气凝胶重新分散在醋酸溶液中,可以重复制备 col-CNF 气凝胶。由于溶解再生过程中,对 col 和 CNF 的微观结构及性能有一定的破坏,利用溶解再生的 col-CNF 与 PLA 复合制备的复合材料在 20 kPa 应力作用下其压缩回弹循环稳定性稍有下降,但并不明显。该可再生生物基复合材料在生物医用、可降解等领域都有潜在应用价值。

### 参考文献

- [1] Mai Zhirui, Liu Qilong, Bian Yongshuang, et al. PCL/collagen/UA composite biomedical dressing with ordered microfibrillar structure fabricated by a 3D near-field electrospinning process[J]. *Polymers*, 2023, 15(1):223. DOI:10.3390/polym15010223.
- [2] Du Haishun, Liu Wei, Zhang Miaomiao, et al. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 209:130–144.
- [3] Zheng Haiyan, Zuo Baoqi. Functional silk fibroin hydrogels: preparation, properties and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(5):1 238–1 258.
- [4] Hamed Hamid, Moradi Sara, Hudson Samuel M, et al. Chitosan based bioadhesives for biomedical applications: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 282. DOI: 10.1016/j. carbpol. 2022. 119100.
- [5] Chen Song, Ikoma T, Ogawa N, et al. In vitro formation and thermal transition of novel hybrid fibrils from type I fish scale collagen and type I porcine collagen[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010, 11(3). DOI: 10.1088/1468-6996/11/3/ 035001.
- [6] Rico-Llanos G A, Borrego-González S, Moncayo-Donoso M, et al. Collagen type I biomaterials as scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Polymers*, 2021, 13(4). DOI:10.3390/polym13040599.
- [7] Maryam Z, Abdolreza S, Mohammad K, et al. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole/chitosan/collagen electrospun nanofiber scaffold for tissue engineering application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168:175–186.

(下转第 39 页)