

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.008

聚醚醚酮/羟基磷灰石纳米复合粉末的制备

付华,汪艳,陈友斌,武海燕
(武汉工程大学材料科学与工程学院,武汉 430073)

摘要:以磷酸氢二铵、四水硝酸钙为反应物,聚乙二醇-2000为表面活性剂,采用化学沉淀法制备羟基磷灰石(HA),以浓 H_2SO_4 为磺化剂制备了磺化聚醚醚酮(SPEEK),利用SPEEK对纳米HA进行表面改性,通过溶液共混法制备了聚醚醚酮(PEEK)/HA纳米复合粉末。采用X射线衍射、扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪、热失重分析、差示扫描量热法对产物的结构、形貌和热性能进行分析。结果表明,制备出的HA呈球状,大小均一,平均粒径为98 nm。以SPEEK为相容剂通过溶液共混法制备的PEEK/HA复合粉末分散性能和热稳定性良好,可用于选择性激光烧结工艺。

关键词:羟基磷灰石;聚醚醚酮;磺化聚醚醚酮;选择性激光烧结;纳米复合材料

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0030-04

Preparation of Polyetheretherketone/Hydroxyapatite Nanocomposite Powder

Fu Hua, Wang Yan, Chen Youbin, Wu Haiyan

(Wuhan Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Wuhan 430073, China)

Abstract: Hydroxyapatite(HA) was prepared by chemical precipitation using ammonium dihydrogen phosphate and calcium nitrate tetrahydrate as starting materials and polyethylene glycol(2000) as the surfactant. Sulfonated polyetheretherketone(SPEEK) which was used to modify the surface of nano-hydroxyapatite was prepared by sulfonation with strong sulfuric acid as sulfonation agent, then polyetheretherketone(PEEK)/HA nanocomposite powder was prepared through solution blending method. X ray diffraction, scanning electron microscopy, fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry were used to analyze the structure, morphology and heat behavior of the product. The results demonstrate that the shape of HA with average particle diameter 98 nm is spherical particle and has uniform size. PEEK/HA nanocomposite powder which has good dispersion and thermal stability can be fabricated by selective laser sintering (SLS) process.

Keywords: hydroxyapatite ; polyetheretherketone ; sulfonated polyetheretherketone ; selective laser sintering ; nanocomposite

羟基磷灰石(HA)分子式为 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$,是一种常用的无毒无抗原型,具有生物活性和生物相容性的陶瓷材料。其表面具有极性,与机体组织可产生较强的结合力,同时又有十分优良骨传导率,在骨组织修复与骨组织替代方面有着广泛的应用。但HA自身难以成型,需要与其它一些材料复合尤其是与高分子复合才能制备出骨修复材料。目前广泛应用的与HA复合的高分子材料有:高密度聚乙烯(PE-HD)^[1],聚己内酯(PCL)^[2],聚乳酸(PLA)^[3]等。尽管HA硬度较大,但其高脆性决定了其拉伸强度与断裂强度的不足,难以直接应用在可承重骨结构中。聚醚醚酮(PEEK)是熔点高达343℃的半结晶型热塑性树脂,其分子链中含有刚性的苯环、柔性的醚键以及提高分子间作用力的羰基,长期使用温度为250℃,玻璃化转变温度(T_g)为145℃,PEEK具

有十分优良的刚性和强度,其所固有的光滑性和生物相容性是迄今为止所有聚合物都无法比拟的^[4]。将两种材料复合,能充分发挥PEEK的力学性能和HA的生物相容性,满足人造骨的要求。

传统的PEEK/HA复合材料大多采用原位聚合^[5]、熔融共混^[6]等方法制备。由于人体骨骼形状各不相同,而且都是由复杂曲面构成,按传统的加工手段无法做到精确地度身定制。选择性激光烧结(SLS)由于制造工艺简单,材料利用率高,尤其是在成型一些复杂的几何形状和高精度的产品方面有其独特的优势,近来备受关注。它能很好地解决个性化产品的快速制造问题,在制造人工骨方面有很好的应用前景。传统的HA与PEEK复合材料存在

联系人:付华,硕士,主要从事高分子材料改性研究

收稿日期:2014-01-03

相界面明显、相分布不均匀等缺点,随着 HA 体积分量的增加,复合材料的强度与韧性显著降低。与此同时 PEEK 的高黏度限制 HA 在基体中的分散,使复合材料的分散性能与生物活性有所减低。因此,笔者先制备纳米级 HA,通过磺化 PEEK(SPEEK)对 HA 进行表面改性,采用溶液共混、超声分散、球磨工艺制备出具有较好分散性和热稳定性的 PEEK/HA 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

四水硝酸钙、磷酸氢二铵、氢氧化钾、稀盐酸、N, N'-二甲基甲酰胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PEEK 粉:长春吉大特塑工程研究有限公司;

氨水:分析纯,西陇化工股份有限公司;

聚乙二醇-2000:化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司;

浓硫酸:分析纯,武汉市亚泰化工试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

箱式节能电阻炉: SX2 型,湖北英山建国电炉厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Impact 420 型,美国尼高力公司;

X 射线衍射(XRD)仪: FALCON 型,美国 EDAX 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5510LV 型,日本 JEOL 公司;

热失重(TG)分析仪: STA409P 型,德国 NETZSCH 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: STA 409PC 型,德国耐驰公司。

1.3 HA 及 PEEK/HA 复合粉末的制备

(1) HA 的制备。

将四水硝酸钙和磷酸氢二胺配置成溶液,控制反应的钙磷比为 1.67,加入少量的表面活性剂聚乙二醇-2000,在剧烈搅拌的作用下,用氨水调节 pH 值至 13,使体系稳定,1 h 后得白色胶状沉淀,将沉淀陈化 20 h,并用去离子水洗涤 pH 值至 7,抽滤并真空干燥后,于 1000℃下置于马弗炉中煅烧,冷却后研磨备用。

(2) SPEEK 的制备。

取 2 g 干燥后的 PEEK 粉末置于 100 mL 浓硫

酸中,室温搅拌一段时间,将反应完成后的溶液倒入大量冰水混合物中,持续搅拌至淡黄色胶状沉淀全部析出,用去离子水洗涤至 pH 值约为 7,抽滤后干燥即得 SPEEK。控制反应时间 24,36,48,60 h 作参照。

(3) PEEK/HA 复合粉末的制备。

将 HA 粉末(HA 质量分数为 37%)与 PEEK 粉末分别分散至 SPEEK(SPEEK 质量分数为 5%)的 N, N'-二甲基甲酰胺溶液中,超声处理 1 h,加热至 120℃,搅拌 24 h,高温下除去 N, N'-二甲基甲酰胺,产物经洗涤、干燥后,球磨 12 h 后制得。

1.4 性能测试

采用 XRD 仪对化学沉淀法制备的成分进行检测;用 FTIR 仪对磺化产物进行表征;用 SEM 观察 HA 和 PEEK/HA 复合粉末的形貌,并对分散性进行表征;用 DSC 仪和 TG 分析仪对 PEEK/HA 复合粉末进行热性能表征。

2 结果与讨论

2.1 HA 的 XRD 分析

图 1 为化学沉淀法制得 HA 产物的 XRD 图,HA 晶体属于六方晶系,在马弗炉中经 1000℃煅烧后,XRD 图谱与粉末衍射标准联合委员会公布的 PDF 卡片(卡片号 9-432)中的 XRD 图谱匹配,图中在 2θ 角为 26°,31.9°,34.1°,46.9°和 49.5°出现 HA 晶体强烈的特征衍射峰,且只含少量的杂质峰,说明 HA 晶体晶化程度较高。

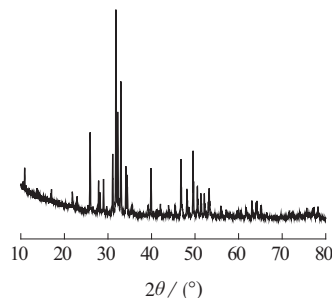


图 1 化学沉淀法制备 HA 的 XRD 图

根据 Scherrer 公式 $D = R\lambda / \beta \cos\theta$, 其中 R 为 Scherrer 常数; D 为晶粒尺寸, nm; β 为积分半高宽; λ 为 X 射线波长, nm; 计算出化学沉淀法制备的 HA 的平均粒径为 98 nm。

2.2 磺化度(D_s)与溶解性测定

采用酸碱滴定法来测试 D_s , 首先称取一定量的 SPEEK 粉末,并向其中加入配置好的标准 KOH 溶液,搅拌 24 h 后,以标准的稀盐酸溶液滴定至等当点,由稀盐酸的用量来得出其 D_s 。并将不同反应时

间的 SPEEK 溶于二甲基甲酰胺 (DMF) 中,判断溶解性。

表 1 磺化 PEEK 的 D_s 及溶解性 (溶剂 DMF)

时间/h	$D_s/(g \cdot mmol^{-1})$	溶解性
24	0.83	难溶
36	3.66	部分溶解
48	4.08	易溶
60	3.55	难溶

计算得出反应时间经 24,36,48,60 h 的 SPEEK 的 D_s 分别为 0.83,3.66,4.08,3.55 g/mm mol 。反应时间为 24,60 h 的 SPEEK 难溶于 DMF,而反应时间 36 h 的 SPEEK 部分溶解,反应 48 h 的 SPEEK 则极易溶解。

由表 1 可以看出,PEEK 与浓硫酸间的反应属于可逆反应,并随着反应的进行,反应产物水会对磺化剂浓硫酸产生稀释的作用,故磺化速度降低。经 24 h 反应的 SPEEK 未反应完全, D_s 较低,在 DMF 中溶解度不高,经 60 h 反应的 SPEEK,由于磺化时间过长产生聚合物的交联和降解,同时由于磺酸基的不断增加,磺酸根再进入磺化位的空间位阻不断增大,使得体系中的磺化速度减慢。综合上述因素考虑,选用反应时间为 48 h 的 SPEEK 作为增容剂。

2.3 磺化产物 FTIR 分析

图 2 为 PEEK 粉末与磺化 48 h 后 SPEEK 粉末的 FTIR 对比图。

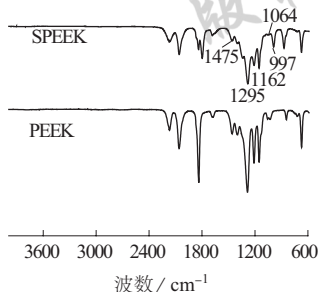


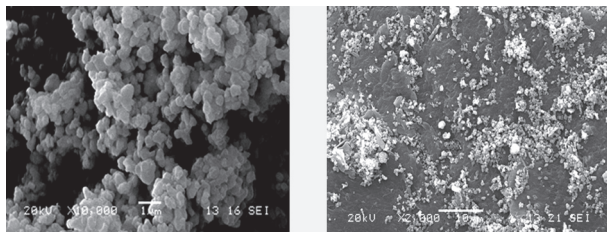
图 2 PEEK 和 SPEEK 的 FTIR 谱图

从图 2 可以看出,PEEK 与 SPEEK 有着相同的特征吸收峰,同时 $-SO_3H$ 的引入影响了分子的对称性,SPEEK 在 1475 cm^{-1} 处苯环骨架振动峰发生分裂, 1162 cm^{-1} 处苯环对位取代峰明显减弱, 1064 cm^{-1} 对应的是 $O=S=O$ 的对称伸缩振动峰, 997 cm^{-1} 对应 $S=O$ 的伸展吸收峰,因此可见 $-SO_3H$ 被成功引入 PEEK 结构中,证明磺化成功。

2.4 PEEK/HA 复合粉末的 SEM 表征

图 3a、图 3b 分别为化学沉淀法制备的 HA 和 PEEK/HA 复合粉末的 SEM 图。从图 3 可以清楚地看到,沉淀法制备的 HA 为球状,大小均匀,但由

于制备的 HA 尺寸较小,表面能高,容易发生聚集而达到稳定状态。经过增容剂 SPEEK 处理,超声分散、球磨、溶液共混后,可以看到纳米尺寸的 HA 较为均匀地分散至 PEEK 基体中。



a—HA ; b—PEEK/HA 复合粉末

图 3 HA 和 PEEK/HA 复合粉末的 SEM 图

分散性能与粘结性能有所改善的可能原因:增容剂 SPEEK 对纳米 HA 进行表面处理,利用 SPEEK 分子链上的一 SO_3H 基团与纳米 HA 间的反应增强 HA 与 PEEK 界面粘结性,同时增容剂分散在 PEEK/HA 的相界面间,起到乳化作用,从而降低相界面能,进而起到使分散相颗粒微细化并均匀分布的效果。同时超声波的空化效应,在溶液中能使高分子链对无机填料的扩散行为大大改善。

2.5 PEEK/HA 复合粉末热性能表征

在 SLS 成型过程中,复合粉末容易受到热、氧等因素的作用,易导致变黄和力学性能下降,因而需要对复合粉末进行热性能的研究^[7]。图 4 和图 5 分别为 PEEK/HA 复合粉末的 TG 和 DSC 图。

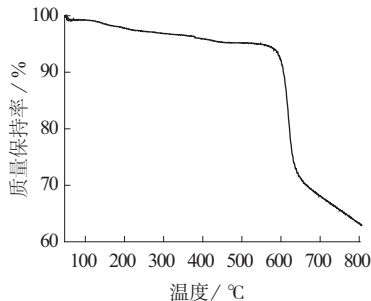


图 4 PEEK/HA 复合粉末的 TG 图

从图 4 可以看出,PEEK/HA 复合粉末的失重率为 5%,30%,37.5% 时对应的温度分别为 580,650,800 $^{\circ}C$ 。580 $^{\circ}C$ 之前复合粉末的失重主要是水分和 DMF 的挥发以及沉淀法制备过程中少量的杂质所致,复合粉末在 580 $^{\circ}C$ 开始分解而产生连续失重,主要是由于 PEEK 中一些不稳定的官能团如醚键、苯酮键发生断裂,导致 PEEK 快速失重。

从图 5 可以看出,从 0~200 $^{\circ}C$ 内没有明显的吸热峰和放热峰,说明复合粉末在这个温度范围内无结晶、熔融和分解过程,只在 141 $^{\circ}C$ 附近出现微弱的

吸热方向斜峰,其对应的是 PEEK 的 T_g ,这是由于 PEEK 为半结晶型聚合物,温度至 T_g 时,PEEK 链段较传统非晶聚合物难移动导致。综合 TG 与 DSC 来看,复合粉末具有较好的热稳定性。

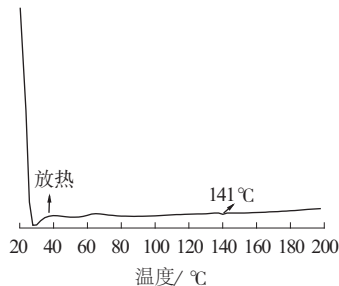


图5 PEEK/HA 复合粉末的 DSC 图

3 结语

采用化学沉淀法制备了球状纳米 HA,此方法条件温和、快速。与普通 HA 相比,纳米 HA 具有更大的比表面积和更好的生物活性,其分散性还有待进一步研究。采用溶液共混法制备了 PEEK/HA 复合粉末,经过增容剂 SPEEK 的表面改性和超声、球磨处理后,该粉末具有较好的分散性与热稳定性,满足选择性激光烧结工艺要求。

参考文献

- [1] Wang M, Ladizesky N H, Tanner K E, et al. Hydrostatically extruded HAPEX TM[J]. Mater Sci, 2000, (5):1 023-1 030.
- [2] 邓迟,杨晓兵,鲁雄,等.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[J].表面技术,2008,37(2):14-16.
Deng Chi, Yang Xiaobing, Lu Xiong, et al. Solution-co-blending preparation and mechanical properties of hydro-apatite / polycaprolactone composite biomaterials[J]. Surface Technology, 2008, 37(2):14-16.
- [3] Ma Haibin, Su Wenxin, Tai Zhixin, et al. Preparation and cytocompatibility of polylactic acid / hydroxyapatite / graphene oxide nanocomposite fibrous membrane[J]. Chin Sci Bull, 2012, 57:3 051-3 058.
- [4] Lin T W, Corvelli A A, Frondoza C G, et al. Glass PEEK composite promotes proliferation and osteocalcin production of human osteoblastic cells[J]. Biomed Mater Res, 1997, 36(2):137-144.
- [5] Ma Rui, Weng Luqian, Lin Fang, et al. Structure and mechanical performance of in situ synthesized hydroxyapatite / polyetheretherketone nanocomposite materials[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2012, 62:52-56.
- [6] Abu B M S, Cheng M H W, Tang S M, et al. Tensile properties, tension-tension fatigue and biological response of polyetheretherketone-hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants[J]. Biomaterials, 2003, 24(13):2 245-2 250.
- [7] 汪艳,史玉升,黄树槐.激光烧结制备尼龙 12 / 聚托石纳米复合材料[J].高分子学报,2005,22(2):52-56.
Wang Yan, Shi Yusheng, Huang Shuhuai. Structure and properties of PA12 / rectorite composite prepared by selective laser sintering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2):52-56.

科莱恩 Exolit 帮助牡蛎壳增强型 聚丙烯实现高效阻燃

法国里尔大学材料及转化研究部门(Unité Matériaux et Transformations, UMET)开展的一项研究表明,使用科莱恩 Exolit AP 无卤阻燃剂可实现牡蛎壳增强型聚丙烯(PP)的高效阻燃。研究结果显示,将基于磷酸盐的 Exolit AP760 添加至该高性能聚丙烯复合物中,可大大提升其热稳定性。

“绿色”聚丙烯复合物研发商“欧洲之星工程塑料”公司一直处于开发和商业化无卤阻燃复合物的前沿。该公司采用牡蛎壳作为特殊的矿物填料,以避免对环境造成不利影响及在标准开采过程中产生的高能耗问题。此外,该方法还能通过回收利用减少垃圾填埋。Exolit AP 可有效地提高该复合物的环保能力:Exolit AP 没有毒性,不会在环境中累积。它的生物可降解性可使其降解成为自然界中存在的磷酸盐。此外,这一阻燃剂的添加剂量较低,对力学性能的影响较小。

(工程塑料网)

纽约州欲立法禁止化妆品添加塑料微珠成分

据英国《每日邮报》报道,美国纽约州欲立法,禁止向化妆品中添加塑料微珠(plastic microbeads)成分。

据悉,塑料微珠是化妆品中常用的添加成分,起到磨角质、剥落死皮的作用。一瓶化妆品,如角质霜中会包含成千上万粒塑料珠。但这些塑料珠非常细小,以至于污水处

理工厂不能将其过滤出。因此,这些塑料微珠便随着污水排入海洋之中。塑料微珠不可分解且有剧毒性,便成为永久的污染物,危害海洋生物的生存。

据科学家估计,如今大湖区内沉有数千万塑料微珠。不仅如此,纽约港、洛杉矶湖、太平洋内均有大量塑料微珠聚集。科学家还表示,有毒塑料微珠被鱼类、贝类等海洋生物食用后,将经由食物链返回至人类,对人类的健康构成威胁。

目前,宝洁(Procter & Gamble)、强生(Johnson & Johnson)等化妆品公司已经同意减少塑料微珠的使用,而贝拉小蜜蜂(Burt's Bees)等公司已经停用塑料微珠,使用核桃或椰子外壳等植物成分代替。

(工程塑料网)

美国加州拟于 2016 年前禁用塑料袋

美国加州议会最近达成一项协议,将在 2016 年前禁止在当地超市、商店和药房使用不可降解塑料袋。

经过多年来的协商失败,加州议员终于在近期讨论出一则折中法案,规定超市必须在 2015 年 7 月前停用塑料袋,一年后禁令将扩及药房和商店。禁用塑料袋后,店家可出售用回收纸制造的袋子或能重复使用的袋子,每个售价 10 美分。加州议会其实多年来为禁用塑料袋的议题辩论,不过都面临塑料袋制造商的反对。而这次协议将要求使用 200 万美元贷款和补助协助这些公司并培训员工,转换生产新一代可重复使用的环保袋。

(慧聪网)