

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.022

聚己内酯/纳米羟基磷灰石复合材料的3D打印及性能

向声燚,焦志伟,马昊鹏,杨勇,李荣军,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:以纳米羟基磷灰石(nano-HA)和聚己内酯(PCL)为原料,通过熔融共混方式制备不同 nano-HA 含量的 PCL/nano-HA 复合材料。采用熔体微分 3D 打印机打印 PCL/nano-HA 复合材料测试试样,测试其力学性能,并通过差示扫描量热仪和 X 射线衍射仪进行了分析。结果表明:随着 nano-HA 质量分数的增加, PCL/nano-HA 复合材料 3D 打印试样的拉伸强度和弯曲强度均呈现先增大后减小的趋势,而压缩强度一直增大,结晶性能变好;当 nano-HA 质量分数为 20% 时,3D 打印试样的拉伸强度和弯曲强度均达到最大值,分别为 23.3 MPa 和 21.4 MPa;当压缩应变为 10% 时, nano-HA 质量分数为 40% 的 PCL/nano-HA 复合材料试样的压缩应力为最大值,为 31.4 MPa。PCL/nano-HA 复合材料打印试样中只含 nano-HA 和 PCL 两种相,有利于其保持良好的生物活性,有望在生物组织支架中得到应用。

关键词:聚己内酯;纳米羟基磷灰石;3D 打印;力学性能;生物活性

中图分类号: TP273+.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0122-04

3D Printing and Properties of PCL / Nano-HA Composites

Xiang Shengyi, Jiao Zhiwei, Ma Haopeng, Yang Yong, Li Rongjun, Yang Weimin

(Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The polycaprolactone (PCL) / nano-hydroxyapatite (nano-HA) composites with different content of nano-HA were prepared by melt blending using nano-HA and PCL as raw materials. The PCL / nano-HA composite standard mechanical test specimens were printed by a melt differential 3D printer to characterize the mechanical properties of the PCL / nano-HA composite, and the composite was analyzed by differential scanning calorimeter and X-ray diffractometer. The results show that with the increase of nano-HA mass fraction, the tensile strength and bending strength of PCL / nano-HA composite 3D printed specimens first increase and then decrease, the compressive strength increases, the crystallization performance becomes better. When the nano-HA mass fraction is 20%, the tensile strength and flexural strength of the 3D printed specimens are the largest, 23.3 MPa and 21.4 MPa respectively. When the nano-HA mass fraction is 40% and the compressive strain is 10%, the composite specimen has the largest compressive stress of 31.4 MPa. The PCL / nano-HA composite printed specimen contains only nano-HA and PCL phases, which is beneficial to maintain its good biological activity, and it is expected to be applied in biological tissue scaffolds.

Keywords : polycaprolactone ; nano-hydroxyapatite ; 3D printing ; mechanical property ; biological activity

聚己内酯(PCL)由于其具备良好的生物相容性、形状保持能力和降解速度慢的优势被广泛应用于生物组织工程支架^[1]。PCL 和聚乳酸(PLA)都是具备一定生物活性的材料,但是 PCL 的结晶性能较强,导致其降解速度相对 PLA 慢很多,且 PCL 压缩强度和韧性比 PLA 强^[2]。当 PCL 直接应用于骨

组织工程时,其生物活性并不够^[3],骨组织工程中的新骨组织不能与聚合物表面紧密结合^[4]。羟基磷灰石(HA)是天然骨的主要组成成分,具有骨传导性良好、生物活性高的优势,其所含的钙和磷元素可以参与人体新陈代谢^[5]。HA 具有很高的弹性模量, PCL/HA 复合材料既具有良好的生物活性又具有

基金项目:广东省科技计划项目(2016B0B0915001)

通讯作者:焦志伟,副教授,主要从事聚合物成型加工原理及设备研究工作 E-mail : jiaozw@mail.buct.edu.cn

收稿日期:2018-06-08

引用格式:向声燚,焦志伟,马昊鹏,等.聚己内酯/纳米羟基磷灰石复合材料的3D打印及性能[J].工程塑料应用,2018,46(8):122-125,130.

Xiang Shengyi, Jiao Zhiwei, Ma Haopeng, et al. 3D printing and properties of PCL / nano-HA composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8) : 122-125, 130.

较高的力学性能,在骨组织工程中具有广阔的应用前景^[6]。

传统熔融沉积成型(FDM)3D打印只能以线材为原料进行3D打印,对于复合材料,需要经过挤出机和牵引装置将复合材料制备成直径大小合适且均匀的线材才能进行3D打印,从而限制了可打印复合材料应用的范围^[7]。郭凌云等^[8]以HA和PCL为原料,运用选择性激光烧结技术,制备了纯PCL支架以及HA质量分数分别为5%和10%的PCL/HA支架,结果表明,PCL/HA支架具有良好的生物活性,具有应用到骨组织工程支架的潜力,但是这种工艺制备的支架孔径分布不均匀。I. Zein等^[9]和Cao Tong等^[10]以PCL丝料为原料,通过FDM工艺制备了生物组织支架,然而纯PCL的生物活性不够,并且FDM熔丝在材料选择的自由度上受限制。J. Zhao等^[11]利用浸渍法成功制备了PCL/HA生物组织支架,然而其压缩强度仅为 (0.57 ± 0.09) MPa。

北京化工大学自主研发的熔体微分3D打印机^[12]可以直接以颗粒或粉末为原料,极大地拓展了3D打印材料的应用范围,采用微型螺杆输送、建压以及阀控系统精密计量,在打印复合材料方面具有极大的优势^[13]。笔者利用熔融共混方法^[14]分别制备纳米羟基磷灰石(nano-HA)质量分数为10%、20%和40%的PCL/HA复合材料^[15]。通过熔体微分3D打印机打印标准测试试样,对比分析不同nano-HA含量对PCL/nano-HA复合材料3D打印力学性能的影响,研究了nano-HA对PCL熔融及结晶行为的影响^[16]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL颗粒:PCL6800,分子量为40000,熔点为60℃,密度为1.146 g/mL,东莞珠峰生物科技有限公司;

nano-HA:短棒状,分子量为1004,熔点为1650℃,密度为3.16 g/cm³,西安沣禾生物科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

熔体微分3D打印机:自制。熔体微分3D打印机的原理图如图1所示。步进电机驱动螺杆旋转将聚合物颗粒输送到机筒内部加热熔融后,输送到喷射装置,熔融的聚合物最后经过喷嘴挤出,运动平台能够实现三个方向的运动,从而实现三维打印;

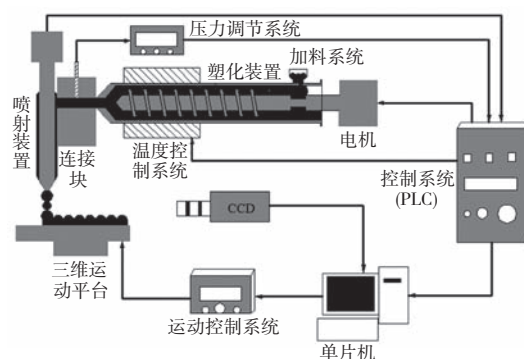


图1 熔体微分3D打印机原理图

螺杆挤出造粒机:Werner & Pfleiderer zkg 25型,科倍隆机械设备系统(上海)有限公司;

真空干燥箱:DZF-6021型,上海鸿都电子科技有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDT-W-20A型,承德精密试验机有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-6000型,日本岛津公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-204F型,德国NETZSCH公司。

1.3 试样制备

将nano-HA与PCL按一定质量比混合,再经过双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒,得到nano-HA质量分数分别为10%、20%和40%的PCL/nano-HA复合材料颗粒。加工温度为150℃,螺杆转速为50 r/min,打印前将材料在干燥箱中干燥2 h,干燥温度为50℃。

分别以纯PCL,nano-HA质量分数分别为10%、20%和40%的PCL/nano-HA复合材料为原料,通过熔体微分3D打印机打印测试试样。打印参数为:喷嘴孔径0.4 mm,打印速度35 mm/s,打印层高0.3 mm,室温20℃,打印温度150℃,螺杆转速0.6 r/min。

1.4 性能测试与表征

(1) 力学性能测试。

拉伸强度按照GB/T 1040.2-2006测试,弯曲强度按照GB/T 9341-2008测试,压缩强度按照ASTM D695-2010测试。每组试样为5个,测试结果取平均值。

(2) DSC分析。

取2~5 mg样品进行DSC测试,在氮气气氛下,第1次升温到150℃,然后以10℃/min的速率冷却到-20℃,保持5 min,第2次以10℃/min的

速率升温到 150℃,记录 DSC 曲线。

(3) XRD 分析。

将样品研制成粉末,进行 XRD 测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能测试

不同 nano-HA 质量分数下, PCL/nano-HA 复合材料 3D 打印试样的拉伸强度、弯曲强度和压缩应力-压缩应变曲线分别如图 2、图 3 和图 4 所示。

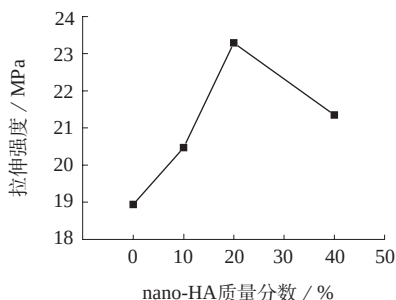


图2 不同 nano-HA 质量分数下 PCL/nano-HA 复合材料 3D 打印试样的拉伸强度

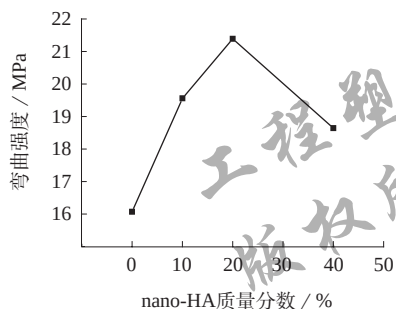
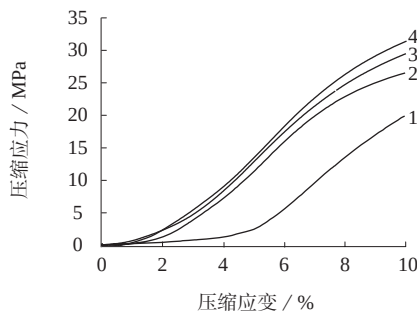


图3 不同 nano-HA 质量分数下 PCL/nano-HA 复合材料 3D 打印试样的弯曲强度



nano-HA 质量分数: 1—0%; 2—10%; 3—20%; 4—40%

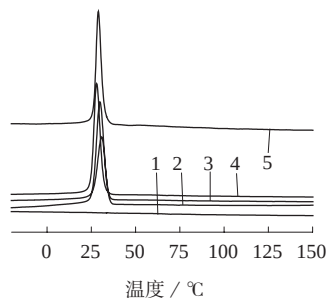
图4 不同 nano-HA 质量分数下 PCL/nano-HA 复合材料 3D 打印试样的压缩应力-压缩应变曲线

从图 2、图 3 可以看出, PCL/nano-HA 复合材料 3D 打印试样的拉伸强度和弯曲强度均随着 nano-HA 质量分数的增加呈现出先增大后减小的趋势,当 nano-HA 质量分数为 20% 时,试样的拉伸强度和弯曲强度达到最大值,分别为 23.3 MPa 和

21.4 MPa,相对于纯 PCL 的拉伸强度 (18.5 MPa) 和弯曲强度 (16.0 MPa) 分别提高了 25.9% 和 33.8%。这是因为 nano-HA 的弹性模量较高,在 PCL/nano-HA 复合材料中 nano-HA 承受一部分应力,另一方面 nano-HA 粉末作为颗粒分散相,对基体分子链的运动起阻碍作用,在一定程度上增强了基体的力学性能,但是当 nano-HA 质量分数超过 20% 时, nano-HA 发生了团聚,所以随着 nano-HA 质量分数的继续增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈下降趋势。由图 4 可知,在相同压缩应变条件下,随着 nano-HA 质量分数的增加,复合材料的压缩应力提高,在压缩应变为 10% 时, nano-HA 质量分数为 10%,20% 和 40% 的 PCL/nano-HA 复合材料的压缩应力分别为 26.5,29.4,31.4 MPa,相对于纯 PCL 的压缩应力 (19.9 MPa) 分别提高了 32.2%,47.7%,57.8%。因此,随着 nano-HA 的增加,复合材料的压缩强度一直增大。

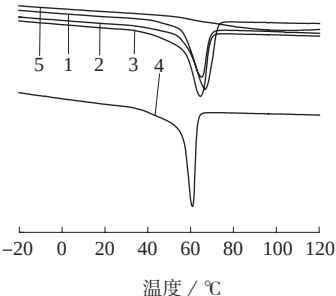
2.2 DSC 分析

不同 nano-HA 质量分数下, PCL/nano-HA 复合材料 3D 打印试样的 DSC 降温结晶曲线、二次升温熔融曲线分别如图 5、图 6 所示。



nano-HA 质量分数: 1—0%; 2—10%; 3—20%; 4—40%; 5—100%

图5 降温结晶 DSC 曲线



nano-HA 质量分数: 1—0%; 2—10%; 3—20%; 4—40%; 5—100%

图6 二次升温熔融 DSC 曲线

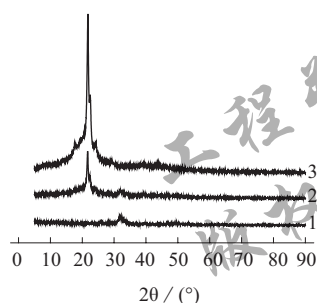
从图 5 可以看出,纯 PCL 的结晶温度为 22.5℃,当 nano-HA 质量分数分别为 10%,20%,40% 时, PCL/nano-HA 复合材料的结晶温度分别

为 30.1, 33.6, 34.7 °C。复合材料的结晶温度随着 nano-HA 加入量的增加而升高。这是因为 nano-HA 的加入使得 PCL 链段吸附在 HA 表面有序排列,起到了异相成核的作用,因此提高了 PCL 的结晶能力。

由图 6 可以看出,纯 PCL 的熔融温度 60.3 °C,当 nano-HA 质量分数分别为 10%, 20%, 40% 时, PCL / nano-HA 复合材料的熔融温度分别为 58.9, 57.7, 57.1 °C。复合材料的熔融温度随着 nano-HA 加入量的增加而降低。这是因为在温度升高过程中, PCL 中含有完善程度不一的晶体,完善程度低的晶粒稳定性差,熔融温度低, nano-HA 的加入降低了 PCL 晶体的完善度,从而降低了其热稳定性,因此复合材料的熔点降低。

2.3 XRD 分析

对纯 HA、纯 PCL 和 nano-HA 质量分数为 20% 的 PCL / nano-HA 复合材料进行 XRD 测试,结果如图 7 所示。



1—纯 nano-HA ; 2—PCL / nano-HA (质量分数为 20%) 复合材料;
3—纯 PCL

图 7 纯 HA、纯 PCL 和 nano-HA 质量分数为 20% 的 PCL / nano-HA 复合材料的 XRD 曲线

由图 7 可得, PCL / nano-HA 复合材料的衍射峰位置分别对应 nano-HA 衍射峰和 PCL 衍射峰的位置,说明 PCL / nano-HA 复合材料 3D 打印试样中只含有 nano-HA 和 PCL 两种相,不含其它相,有利于在生物医疗领域得到应用。相对于纯 PCL 的峰强度, PCL / nano-HA 复合材料的峰强度降低,峰型变窄,说明 nano-HA 的加入降低了 PCL 的结晶完善程度。

3 结论

(1) 随着 nano-HA 质量分数的增加, PCL / nano-HA 复合材料 3D 打印试样的拉伸强度和弯曲强度呈现先增大后减小趋势,而压缩强度一直增大,当 nano-HA 质量分数为 20% 时, PCL / nano-HA 复合材料 3D 打印试样的拉伸强度和弯曲强度均达到

最大值,分别为 23.3 MPa 和 21.4 MPa,相对于纯 PCL 分别提高了 25.9% 和 33.8%;当压缩应变为 10% 时, nano-HA 质量分数为 10%, 20% 和 40% 的 PCL / nano-HA 复合材料的压缩应力分别为 26.5, 29.4, 31.4 MPa,相对于纯 PCL 分别提高了 32.2%, 47.7%, 57.8%。

(2) 随着 nano-HA 质量分数的增加, PCL / nano-HA 复合材料的冷却结晶温度逐渐增高,熔融温度逐渐降低,相对于纯 PCL, nano-HA 的加入提高了 PCL 的结晶能力,但降低了其结晶完善程度。

(3) PCL / nano-HA 复合材料在打印后未产生新相,只含 HA 和 PCL 两种相,有利于在生物医疗领域得到应用。

参考文献

- [1] 韩永杰,刘鹏,车建焕,等.快速成型技术构建聚己内酯支架作为骨支架材料的研究[J].口腔医学研究,2014(8):713-716.
Han Yongjie, Liu Peng, Che Jianhuan, et al. Rapid prototyping technology construct tissue engineering bone scaffold and the in vitro experiment[J]. Journal of Oral Science Research, 2014(8):713-716.
- [2] 王亮,顾书英,詹辉,等.聚己内酯对聚乳酸/PBAT 共混物增容作用的研究[J].工程塑料应用,2007,35(8):5-8.
Wang Liang, Gu Shuying, Zhan Hui, et al. Study on compatibility of polylactide on poly(lactic acid) / pbat blends[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(8):5-8.
- [3] Heo S J, Kim S E, Wei J, et al. Fabrication and characterization of novel nano-and micro-HA / PCL composite scaffolds using a modified rapid prototyping process[J]. Journal of Biomedical Materials Research. Part A, 2010, 89(1):108-116.
- [4] Saska S, Pires L C, Cominotte M A, et al. Three-dimensional printing and in vitro evaluation of poly(3-hydroxybutyrate)scaffolds functionalized with osteogenic growth peptide for tissue engineering[J]. Materials Science & Engineering:C, 2018, 89:265-273.
- [5] 廖建国,李艳群,段星泽,等.纳米羟基磷灰石/聚合物复合骨修复材料[J].化学进展,2015,27(2/3):220-228.
Liao Jianguo, Li Yanqun, Duan Xingze, et al. Nano-hydroxyapatite/polymer composite as bone repair materials[J]. Process in Chemistry, 2015, 27(2/3):220-228.
- [6] Olad A, Azhar F F. The synergetic effect of bioactive ceramic and nanoclay on the properties of chitosan-gelatin / nanohydroxyapatite-montmorillonite scaffold for bone tissue engineering[J]. Ceramics International, 2014, 40(7):10 061-10 072.
- [7] 刘文杰,周建萍,黎永生,等.ATBC 对 3D 打印用 PLA/PCL 线材的制备与性能的影响研究[J].功能材料,2017,48(11):11 168-11 173.

Liu Wenjie, Zhou Jianping, Li Yongsheng, et al. Influence of ad-

(下转第 130 页)

- 研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):130-133.
- Peng Hesong, Song Jianqiang, Li Yongan, et al. Study on properties of ABS filled with ultrafine talc[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):130-133.
- [8] 余声平, 宋海峰, 石阳阳, 等. ABS / 改性高岭土复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2015, 29(11):55-60.
- Yu shengping, Song Haifeng, Shi Yangyang, et al. Synthesis and characterization of ABS / modified kaolin composite materials[J]. China Plastics, 2015, 29(11):55-60.
- [9] 赵薇, 汪瑾, 朱花竹, 等. Al_2O_3 对 ABS 复合材料导热性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(1):46-48.
- Zhao Wei, Wang Jin, Zhu Huazhu, et al. Effect of alumina on the thermal conductivity of ABS composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(1):46-48.
- [10] 马晓坤, 王绍江, 张彦林, 等. 高抗冲钛白粉 / ABS 复合材料的制备[J]. 弹性体, 2015, 25(6):62-65.
- Ma Xiaokun, Wang Shaojiang, Zhang Yanlin, et al. Preparation of high-impact titanium dioxide / ABS composites[J]. China Elastomers, 2015, 25(6):62-65.
- [11] 刘玉敏, 刘悦. 偶联剂对纳米硫酸钡表面的改性研究[J]. 日用化学工业, 2015, 45(2):85-89.
- Liu Yumin, Liu Yue. Modification research of the effect of coupling agent on surface of nano barium sulfate[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2015, 45(2):85-89.
- [12] 刘运锦, 黄永峰, 黄海, 等. 不同改性剂对 ABS 复合材料力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2017(2):85-89.
- Liu Yunjin, Huang Yongfeng, Huang Hai, et al. Influence of different modifiers on the mechanical properties of ABS composites[J]. Plastics Science and Technology, 2017(2):85-89.
- [13] 彭鹤松, 宋世坤, 王光硕, 等. 不同改性剂对 ABS / CaCO_3 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):126-130.
- Peng Hesong, Song Shikun, Wang Guangshuo, et al. Effects of different modifiers on properties of ABS / CaCO_3 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):126-130.
- [14] 李永安, 彭鹤松, 宋世坤, 等. 钛酸酯偶联剂改性超细重碳酸钙填充的 ABS 复合材料性能研究[J]. 塑料助剂, 2017(4):33-37.
- Li Yongan, Peng Hesong, Song Shikun, et al. Study on properties of ABS composite filled with ultrafine heavy calcium carbonate modified by titanate coupling agent[J]. Plastics Additives, 2017(4):33-37.
- [15] 宋世坤, 彭鹤松, 李永安, 等. 硅烷改性剂对硅灰石填充 ABS 复合材料的性能影响[J]. 山东工业技术, 2017(21):244-245.
- Song Shikun, Peng Hesong, Li Yongan, et al. Effect of silane modifiers on the properties of ABS filled by wollastonite[J]. Shandong Industrial Technology, 2017(21):244-245.
- [16] 陈辉林, 付海, 何颖, 等. ABS 复合材料结构与力学性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 42(10):51-54.
- Chen Huilin, Fu Hai, He Ying, et al. Study on structure and mechanical performances of ABS composites[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 42(10):51-54.
-
- (上接第 125 页)
- dition of ATBC on the preparation and properties of PLA / PCL filaments for FDM 3D printing[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(11):11 168-11 173.
- [8] 郭凌云, 袁建兵, 夏琰, 等. 选择性激光烧结技术构建 HA / PCL 骨组织工程支架的研究[J]. 口腔材料器械杂志, 2015, 24(2):64-68, 87.
- Guo Lingyun, Yuan Jianbing, Xia Yan, et al. Study on the fabrication of HA/PCL composite scaffolds using a selective laser sintering technique for bone tissue engineering[J]. Chinese Journal of Dental Materials and Devices, 2015, 24(2):64-68, 87.
- [9] Zein I, Hutmacher D W, Tan K C, et al. Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications[J]. Biomaterials, 2002, 23(4):1 169-1 185.
- [10] Cao Tong, Ho K H, Teoh S H. Scaffold design and in vitro study of osteochondral coculture in a three-dimensional porous polycaprolactone scaffold fabricated by fused deposition modeling[J]. Tissue Engineering, 2003, 9:103-112.
- [11] Zhao J, Guo L Y, Yang X B, et al. Preparation of bioactive porous HA / PCL composite scaffolds[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5):2 942-2 946.
- [12] 杨卫民, 迟百宏, 丁玉梅. 熔体微分三维打印机: 中国, 103692653B[P]. 2015-08-26.
- Yang Weimin, Chi Baihong, Ding Yumei. Melt differential 3D printer:CN, 103692653B[P]. 2015-08-26.
- [13] 迟百宏, 马昊鹏, 刘晓军, 等. 3D 打印参数对 TPU 制品力学性能的影响[J]. 塑料, 2017(2):9-12.
- Chi Baihong, Ma Haopeng, Liu Xiaojun, et al. The influence of 3D printing process parameters on the mechanical behavior of TPU products[J]. Plastics, 2017(2):9-12.
- [14] 于守武, 肖淑娟, 侯桂香, 等. 熔融共混法制备 PP / EVA / PP-g-MAH 复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(12):49-52.
- Yu Shouwu, Xiao Shujuan, Hou Guixiang, et al. Study on properties of PP / EVA / PP-g-MAH composites prepared through melt blending method[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(12):49-52.
- [15] Xiao Xiufeng, Huang Qiongyu, Liu Rongfang, et al. Nano-hydroxyapatite / polymer composite porous scaffold materials[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2008, 25(6):39-46.
- [16] 刘晓荣, 曹阳, 陈蕾, 等. 纳米 HA-PCL 复合生物材料的结晶行为研究[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2007, 30(11):1 462-1 466, 1 474.
- Liu Xiaorong, Cao Yang, Chen Lei, et al. Crystallization behavior of nanosized hydroxyapatite- poly(ϵ -caprolactone) composite biomaterials[J]. Journal of Hefei University of Technology: Natural Science, 2007, 30(11):1 462-1 466, 1 474.