

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.020

PA1010 / 羟基磷灰石复合材料的制备与性能

田娜娜,刘浩,张培,田孟齐,刘文涛,何素芹,朱诚身

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘要:利用熔融共混法制备了聚酰胺 1010 (PA1010)/羟基磷灰石 (HA) 复合材料,采用傅立叶变换红外光谱、热重分析仪和差示扫描量热仪测试了 PA1010 / HA 复合材料的结构特征和热稳定性,利用电子万能试验机测试了 PA1010 / HA 复合材料的力学性能。结果表明:复合材料中 PA1010 与 HA 之间通过氢键作用结合,而氢键作用的主要发生位置在 PA1010 酰胺键的氨基与 HA 的羟基之间;PA1010 / HA 复合材料具有良好的热稳定性,HA 的加入对 PA1010 / HA 复合材料的熔点基本没有影响,随着 HA 含量的增加,其熔融焓和结晶焓都降低。HA 的加入,增强了 PA1010 / HA 复合材料的拉伸性能和弯曲性能,与纯 PA1010 相比,分别提高了 33.4%,98.3%。

关键词:熔融共混法;聚酰胺 1010;羟基磷灰石;结构特征;力学性能;热稳定性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0097-05

Preparation and Performance of Polyamide 1010 / Hydroxyapatite Composites

Tian Nana, Liu Hao, Zhang Pei, Tian Mengqi, Liu Wentao, He Suqin, Zhu Chengshen

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Polyamide 1010 / hydroxyapatite composites were prepared by melt blending method, the structure feature and thermal stability of polyamide 1010 / hydroxyapatite composites were tested by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimeter. The mechanical properties of the composites were tested by electronic universal testing machine. The results of FTIR demonstrate that polyamide 1010 / hydroxyapatite composites has an hydrogen bonding interaction between the hydroxyapatite hydroxyl group and the amino group of the polyamide 1010. Polyamide 1010 / hydroxyapatite composites has good thermal stability, the addition of hydroxyapatite have no effect on the melting point of composites. With the increase of content of hydroxyapatite, the melting enthalpy and crystallization enthalpy of composites are reduced. The addition of hydroxyapatite enhance the tensile properties and bending properties of composites, the tensile properties are increased by 33.4 % and the bending properties increased by 98.3% compared with the pure polyamide 1010.

Keywords : melt blending method ; polyamide 1010 ; hydroxyapatite ; structure feature ; mechanical property ; thermal stability

随着科技的发展,生命科学受到越来越多的关注,生物材料科学成为材料科学中非常重要的一部分。在生物医学工程领域中,组织工程发展迅速,骨组织工程是组织工程中重要的一部分,将细胞体外培养种植于生物支架上以应用于骨组织的再生,以达到骨修复效果或诱导新骨生成。骨组织工程迅速发展,已成为生物材料的研究热点。

生活中,由于创伤、肿瘤或先天性不足等因素而导致骨缺损的现象经常发生,这不仅给患者带来了巨大的痛苦,同时又造成了诸多不便,因此骨修复技术的发展广受关注。自体骨、异体骨、异种骨和合成类骨是现在常见的骨替代物,但这些材料因自身存在的缺陷无法满足临床治疗的需要。自体骨供体来源有限,并且自体骨移植易引起神经损伤、血肿等

并发症给患者带来二次伤害;异体和异种骨主要存在与宿主骨力学性能不匹配的隐患,且存在免疫排斥反应和疾病传播风险;人工合成骨由于不具备修复功能,植入体内可能会造成骨组织坏死等不良影响。开发具有优良生物力学性能又具有优良生物活性的骨修复材料成为发展的必然趋势,寻找一种成分、结构与天然骨相似的骨修复替换材料,以实现骨骼再生也是骨组织工程发展的重中之重^[1]。

自然骨是一种有机 / 无机复合材料,纳米羟基磷灰石 (HA) 是其主要无机成分,胶原是其主要有机成分。以 HA 为无机成分的有机 / 无机复合生物材料的发展受到越来越多的关注,已成为骨组织工

联系人: 何素芹,教授,主要从事高分子材料研究

收稿日期: 2017-10-07

程发展的重点。这些复合材料作为生物材料用于骨组织工程,需要与骨骼力学性能相匹配,也要具备良好的生物性能,与骨组织结合起到骨修复作用^[2]。HA是一种无毒无抗原的生物活性陶瓷材料,具有良好的组织相容性和生物相容性以及高的骨传导性,是良好的骨组织缺损材料;但是其脆性、较低的强度限制了在临床上的应用^[3-4]。聚酰胺(PA)链中具有与骨胶原的特征化学键相似的酰胺键和羧基基团,并具有良好力学性能。PA和HA复合能改善HA力学性能不足的缺陷,并赋予PA良好的生物性能,其复合材料有高度的仿生性能,是用于骨修复材料的良好材料。聚酰胺66(PA66)/纳米HA复合生物材料是一种新型骨修复材料,该材料具备良好的生物相容性和生物活性,能与骨直接发生键合,并且调节PA66和HA的比例可以得到一系列与人体骨骼力学性能相匹配的仿生复合材料^[5-7]。聚酰胺1010(PA1010)的晶体结构与PA66相似,在二胺或二酸中,都含有较多碳氢键;与PA66相比,PA1010具有较高尺寸稳定性和较低吸湿性,其熔点为200℃左右,略低于PA66的熔点250℃^[8]。取PA1010作为基体,探究PA1010/HA复合材料的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA1010:熔点:195℃,上海肇威复合材料有限公司;

HA:针状,宽20 nm,长150 nm,纯度99%,南京爱普瑞纳米材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱:ZKXFB-2型,上海树立仪器仪表有限公司;

单螺杆挤出机:SJ-X型,上海凤城机械厂;

切粒机:JD1A-40型,上海精合自动化设备有限公司;

注塑机:F80W2型,宁波海天塑料机械有限公司;

多功能制样机:QTM1000型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX70型,德国布鲁克公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8500型,PerkinElmer公司;

热失重(TG)仪:TG209型,德国NETZSCH公司;

冲击缺口制样机:XQS-1型,承德精密试验机有限公司;

电子万能试验机:CMT5104型,深圳新三思材

料检测有限公司;

悬臂梁式冲击试验机:X CJ型,吉林大学科教仪器厂。

1.3 PA1010/HA复合材料的制备

将真空干燥后的PA1010/HA按质量比10:0,9:1,8:2,7:3,6:4(依次标记为0#,1#,2#,3#,4#)充分混合均匀,然后在单螺杆挤出机中挤出造粒,主机螺杆转速为30 r/min,一、二、三、四段温度分别设置为210,215,220,210℃,从进料口加料,将得到的复合材料切粒干燥,备用。在真空干燥箱中80℃真空干燥24 h,在注塑机中制得符合国标的标准样条。

1.4 性能测试

(1) FTIR测定。

采用KBr压片法,用FTIR仪对HA粉末进行FTIR分析。

在热台上将颗粒状复合材料手动热压,制得很薄的薄膜,使用FTIR仪对薄膜进行分析,对PA1010和PA1010/HA进行FTIR分析。

(2) TG分析。

称取5~8 mg复合材料颗粒,将样品在氮气保护下从室温下加热到650℃,升温速率10℃/min,记录样品的TG曲线。

(3) DSC分析。

称取3~5 mg复合材料颗粒,在氮气保护下从室温升温至220℃后恒温3 min,升温速率为10℃/min,消除热历史;再从220℃降至50℃,冷却速率为10℃/min,记录降温过程中热焓变化,然后再一次升至220℃,观察复合材料二次升温曲线变化。

(4) 力学性能测试。

将注塑样条进行力学性能测试,拉伸和弯曲性能在电子万能试验机上进行,拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,标距50 mm,拉伸速度10 mm/min,温度25℃,湿度30%;弯曲性能按GB/T 9341-2000测试,跨距64 mm,测试速度2 mm/min,温度25℃,湿度30%;冲击强度在悬臂梁式冲击试验机上进行,按GB/T 1843-2008测试,温度20℃,湿度28%,每组测试样条5根,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PA1010/HA复合材料结构分析

图1为HA, PA1010和PA1010/HA复合材料的FTIR谱图。表1为HA, PA1010, PA1010/HA复合材料特征峰变化。

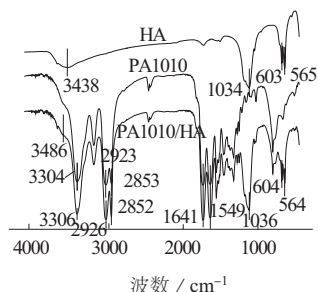


图1 HA, PA1010 和 PA1010/HA 复合材料的 FTIR 谱图

表1 HA, PA1010, PA1010/HA 复合材料特征峰变化

材料	特征峰	HA	PA1010	HA/PA1010
HA	—OH	3 438		3 486
	—PO ₄ ³⁻	565		564
		603		604
		1 034		1 036
PA1010	N—H 伸缩振动		3 304	3 306
	—C=O 伸缩振动		1 641	1 641
	N—H 弯曲振动		1 548	1 549
	—CH ₂ —伸缩振动		2 923	2 926
	—CH—伸缩振动		2 853	2 852

与 HA 中羟基振动频率 (3438 cm^{-1}) 相比, PA1010/HA 复合材料中羟基的振动频率 (3486 cm^{-1}) 明显降低, 因为 PA1010/HA 复合材料中 HA 的羟基与 PA1010 之间形成了氢键, 羟基的振动范围变宽, 使得复合材料中 HA 的羟基振动频率发生偏移; 与 HA 相比, PA1010/HA 复合材料中磷酸根的振动频率保持不变, 说明 HA 中的磷酸根与 PA1010 之间不发生键合作用, 因为 HA 中磷酸根具有稳定的四面体结构, 这种结构不利于氢键的形成或者形成的氢键很不稳定^[9]。

与纯 PA1010 相比, PA1010/HA 复合材料中 1641 cm^{-1} 处的羰基 (—C=O) 的伸缩振动频率基本没有发生变化, 即熔融共混没有改变 PA1010 酰胺键中的羰基的化学环境, 说明 HA 的羟基与 PA1010 的氢键作用并没有发生在羰基上, 主要是发生在酰胺键的氨基上。因为 PA1010 酰胺键中羰基上的氧原子与碳原子通过双键连接而成, 降低了氧的电负性, 所以难于在羰基氧上形成氢键。

由此可以给出复合材料中 HA 与 PA1010 之间的氢键作用示意图, 如图 2 所示。

2.2 PA1010/HA 复合材料的热性能

(1) PA1010/HA 复合材料的热稳定性。

图 3 为纯 PA1010 以及 PA1010/HA 复合材料 TG 曲线, 热重分析范围从 30°C 到 650°C 。

表 2 为 PA1010 和 PA1010/HA 复合材料 TG 分析数据, 结果显示: PA1010 和 PA1010/HA 复合

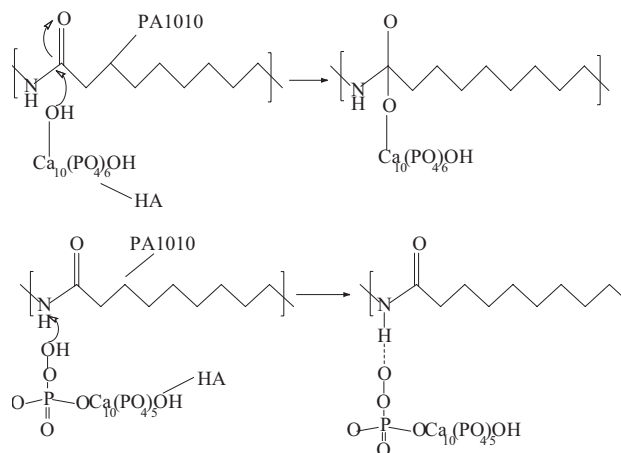


图2 PA1010/HA 复合材料中 PA1010 和 HA 氢键作用示意图

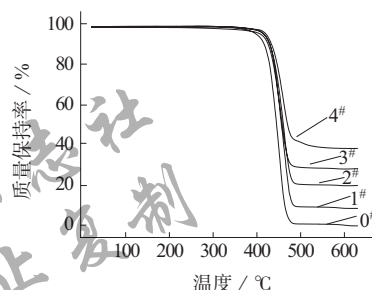


图3 PA1010 和 PA1010/HA 复合材料 TG 谱图

材料在 400°C 以上开始热失重, 质量保持率也随 HA 含量的增加而降低, 因为 HA 在 600°C 之下是不会分解的, 因此 PA1010/HA 复合材料具有较好热稳定性。

表2 PA1010, PA1010/HA 复合材料 TG 数据分析表

样品	分解温度 / $^\circ\text{C}$	质量保持率 / %
0 [#]	401.3	99.05
1 [#]	414.2	89.77
2 [#]	418.5	79.54
3 [#]	420.1	69.87
4 [#]	428.3	61.84

(2) PA1010/HA 复合材料的熔融和结晶。

表 3 为 PA1010, PA1010/HA 复合材料的 DSC 结晶参数。

表3 PA1010, PA1010/HA 复合材料的 DSC 结晶参数

样品	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
0 [#]	194.2	41.88	164.7	-44.62
1 [#]	193.4	38.82	167.9	-43.12
2 [#]	193.3	35.18	166.7	-40.48
3 [#]	192.5	33.48	166.3	-38.52
4 [#]	192.1	32.97	165.5	-35.15

图 4 为 PA1010 和 PA1010/HA 复合材料 DSC 谱图。图 4a 是 PA1010 及 PA1010/HA 复合材料的一次升温曲线, 从图中可以观察到: HA 的加入对复合材料的熔点基本没有影响, 但随着 HA 含量的

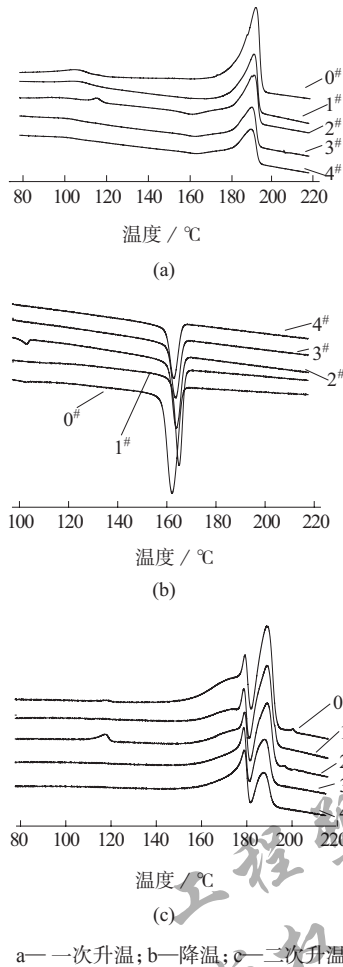


图4 PA1010和PA1010/HA复合材料DSC谱图

增加其熔融焓 (ΔH_f) 减少。图4b是PA1010及PA1010/HA复合材料的降温曲线,反映了PA1010及PA1010/HA复合材料的结晶温度和结晶焓,加入HA提高了PA1010/HA的结晶温度,但随着HA含量的增加PA1010/HA的结晶温度有所降低,并且HA含量越高PA1010/HA结晶焓越低。因为HA增加了复合材料的黏度,黏度越大,分子链运动越困难,并且HA与PA1010之间的氢键作用也使PA1010大分子间的有序排列变得困难,二者综合作用的结果,导致了复合材料的结晶度降低。图4c是PA1010及PA1010/HA复合材料的二次升温曲线,在PA1010及PA1010/HA复合材料的DSC曲线上都出现了双峰,第一个峰在182℃左右,第二个峰在193℃左右,从图中可以观察到随着HA含量的增加,第一个峰左侧的肩峰逐渐消失,并且随着HA含量的增加,熔融焓降低。

2.3 PA1010/HA复合材料的力学性能

表4为PA1010,PA1010/HA复合材料力学性能。

表4 PA1010、PA1010/HA复合材料力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0 [#]	36.49	1.04	31.56	1.16	4.29
1 [#]	37.93	1.45	34.71	1.30	4.07
2 [#]	42.51	1.62	44.57	1.72	3.53
3 [#]	44.51	2.28	52.04	2.17	2.88
4 [#]	46.69	2.55	62.60	2.64	2.80

由表4可知,HA的加入显著提高了PA1010拉伸性能和弯曲性能,随着HA含量增加,PA1010/HA复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量均逐渐提高,当HA的含量为40%时其力学性能最好,与纯PA1010相比拉伸强度、拉伸弹性模量分别提高了33.4%,145.2%,弯曲强度、弯曲弹性模量分别提高了98.3%,127.6%。但是,HA的加入降低了其冲击强度,随着HA含量的增加,冲击强度在减小,与纯PA1010相比,当HA含量为40%时,冲击强度减少34.7%,为2.80 kJ/m²。由此可见,HA在基体PA1010中对其拉伸和弯曲性能起到了增强作用,但是降低了其冲击强度。

3 结论

使用熔融法制备PA1010/HA复合材料,并对其进行性能测试和分析,结论如下:

(1) PA1010/HA复合材料中HA与PA1010之间通过氢键作用结合,氢键主要作用位置是PA1010酰胺键的氨基与羟基磷灰石的羟基之间。

(2) PA1010/HA复合材料具有良好热稳定性。

(3) 随着HA含量的增加,PA1010/HA复合材料的熔点基本没有变化,并且随着HA含量的增加其熔融焓减少;HA的加入提高了复合材料的结晶温度,但是随着HA含量的增加其结晶温度有所降低,随着HA含量的增加其结晶焓降低。

(4) HA的加入提高了PA1010/HA复合材料的拉伸性能和弯曲性能,与纯PA1010相比,分别提高了33.4%,98.3%,但冲击强度降低了34.7%。

参考文献

- [1] 陈利,陈月,王宗良,等. 胶原/羟基磷灰石复合材料的制备及用于骨缺损修复的研究现状[J]. 中华损伤与修复杂志电子版, 2016, 11(3):232-235.
Chen Li, Chen Yue, Wang Zongliang, et al. Preparation of collagen /hydroxyapatite composites and its research in the repair for bone defect[J]. Chinese Journal of Injury Repair and Wound Healing, 2016, 11(3):232-235.
- [2] Bonfield W, Grynpas M D, Tully A E, et al. Hydroxyapatite reinforced polyethylene—a mechanically compatible implant

- material for bone replacement[J]. Biomaterials, 1981, 2(3):185-6.
- [3] Sepulveda P, Bressiani A H, Bressiani J C, et al. In vivo evaluation of hydroxyapatite foams[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 2(4):587-592.
- [4] 鹿鸣, 张雪松, 徐辉, 等. 碳纤维增强纳米羟基磷灰石 / 聚酰胺 66 复合材料与动物体内骨组织的相容性 [J]. 中国组织工程研究, 2015, 19(16):2523-2528.
- Lu Ming, Zhang Xuesong, Xu Hui, et al. In vivo animal study on osteal histocompatibility of carbon fiber-reinforced nano-hydroxyapatite / polyamide 66 composites[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2015, 19(16):2 523-2 528.
- [5] 严永刚, 李玉宝, 汪建新, 等. 聚酰胺 -66 / 羟基磷灰石复合材料的制备和性能研究 [J]. 塑料工业, 2000, 28(3):38-40.
- Yan Yonggang, Li Yubao, Wang Jianxin, et al. Preparation and properties of polyamide-66 / hydroxyapatite composite[J]. China Plastics Industry, 2000, 28(3):38-40.
- [6] 王学江, 李玉宝. 羟基磷灰石纳米针晶与聚酰胺仿生复合生物材料研究 [J]. 高技术通讯, 2001, 11(5):1-5.
- Wang Xuejiang, Li Yubao. Study on bionic composite of nano-ha needle-like crystals and polyamide[J]. High Technology Letters, 2001, 11(5):1-5.
- [7] 郭颖, 李玉宝, 严勇刚, 等. 纳米磷灰石晶体 / 聚酰胺 66 复合材料的制备和界面研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2002, 39(3):479-483.
- Guo Yin, Li Yubao, Yan Yonggang, et al. The study on preparation and interface of nano-apatite crystal / polyamide66 composites[J]. Journal of Sichuan University: Natural Science Edition, 2002, 39(3):479-483.
- [8] 牛景新. 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的制备与表征 [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- Niu Jingxin. Preparation and characterization of PA1010 / wollastonite Composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [9] 张翔, 李玉宝, 吕国玉, 等. n-HA / PA66 复合材料中两相间作用机理研究 [J]. 功能材料, 2005, 36(6):896-899.
- Zhang Xiang, Li Yubao, Lyu Guoyu, et al. Study on mechanism of interaction between in n-HA / PA66 composites[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(6):896-899.

发改委: 限制一次性不可降解塑料制品使用, 通过法律进行规范

国家发改委于 11 月 15 日召开新闻发布会。国家发改委政策研究室副主任兼新闻发言人孟玮, 针对网购产生的包装垃圾问题给予回答。

孟玮介绍, 近日, 国家邮政局、国家发改委和科技部等 10 个部门联合印发了《关于协同推进快递业绿色包装工作的指导意见》。文件中明确了“十三五”期间快递业绿色包装的目标和任务。

目前, 国家邮政局已经选取了北京等 8 个省市和 5 家企业开展快递的绿色包装应用试点, 商务部也选择了 32 个城市 280 多家重点企业和行业绿色物流试点。总结这些试点经验的基础上, 下一步国家发改委将会同有关部门在以下方面推进相关工作:

第一, 完善制度规范。何立峰主任前不久在全国人大常委会有关会议上, 就相关的问题作了回应。回应中他提到, 将配合做好循环经济促进法的修订工作, 就是要通过法律手段, 明确推行商品和快递包装的减量要求, 包括限制一次性不可降解的塑料制品的使用, 要通过法律手段进行规范。同时, 研究调整限塑令的实施范围, 按照限制一批、替代一批、规范一批的原则, 对不同领域的塑料制品予以分类归置, 提出管理的措施和政策要求。

第二, 提出新兴领域政策措施。孟玮介绍, 目前, 正会同商务部和邮政等部门研究在电商、快递、外卖等领域推行绿色物流、绿色包装的实施方案, 在这个实施方案中, 将要求电

商平台、外卖规定平台和物流企业提供绿色消费的选择。同时, 推进电商物流标准化, 发展单元化物流, 推广标准托盘, 共享快递等可循环的物流设施等等。

第三, 推广可循环、可降解的包装材料。将会同有关方面, 征集筛选一批技术成熟、产业技术较好的可循环、可降解的包装材料, 在条件成熟的领域和行业推广使用。同时, 在研发、生产、推广等环节研究出台一批支持性的措施。

第四, 规范塑料垃圾处置。近日, 国家发改委会同财政部、住建部印发了《关于推进资源循环利用基地建设的指导意见》, 在全国范围内布局建设 50 个左右的资源循环利用基地, 推动城市典型废弃物处理处置, 加强垃圾焚烧设施的运行监管。目前, 正在研究从具备条件的重点城市开始, 逐步减少含塑料原生垃圾的直接填埋。 (中宏网)

“科学”号首次获取近海到西太平洋微塑料样品

我国新一代远洋综合科考船“科学”号 11 月 16 日圆满完成国家自然科学基金委“2017 年西太平洋开放共享航次”项目科考任务, 返回青岛母港。本航次中, 科考队员首次获得了我国近海到西太平洋的微塑料样品。

航次首席科学家、中国科学院海洋研究所副研究员周慧介绍, 微型塑料通过海洋中的食物链, 进入到海洋生物体内, 并最终对人类健康产生影响, 这个问题已经得到国际社会高度关注, 但西太平洋的微塑料观测以前几乎是空白。

“本航次中, 我们获取了 25 个站点的海洋微塑料颗粒拖网样品, 为查明微塑料在中国近海到西太平洋的空间分布特征及运移路径提供了数据资料。”周慧说。 (中国聚合物网)