

HA 改性短切碳纤维/PMMA 生物复合材料力学性能的研究

曾丽平¹, 曹丽云¹, 黄剑锋¹, 郭申²

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 富维薄膜(山东)有限公司, 潍坊 261061)

摘要: 采用原位合成与溶液共混的方法, 制备了纳米羟基磷灰石(HA)-短切碳纤维(C_f)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)生物复合材料, 研究了 HA 对 HA- C_f /PMMA 复合材料的力学性能和微观结构的影响. 采用万能材料试验机测试了 HA- C_f /PMMA 复合材料的力学性能, 用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和红外吸收光谱仪(FT-IR)分析测试手段对材料的组成结构及断面的微观形貌等进行了测试和表征. 结果表明, 采用卵磷脂改性后的 HA 纳米片与 PMMA 基体的界面结合性能得到了有效改善, 显著提高了复合材料的力学性能; 随着 HA 含量的增加, HA- C_f /PMMA 复合材料的弯曲强度、拉伸强度、压缩强度、弯曲模量和拉伸模量均呈先增大后减小的趋势. 当 HA 含量在 8wt% 时, 复合材料的力学性能最佳.

关键词: 纳米羟基磷灰石(HA); 生物复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332; TQ327

文献标识码: A

Influence of Nano-hydroxyapatite on the Mechanical Properties of Short-carbon-fiber/Poly(methyl methacrylate) Bio-composites

ZENG Li-Ping¹, CAO Li-Yun¹, HUANG Jian-Feng¹, GUO Shen²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Polyester Films Research & Development Center, Fuwei Films Co. Ltd, Weifang 261061, China)

Abstract: An *in-situ* processing combined with solution co-mixing approach was developed in the preparation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix bio-composites using hydroxyapatite (HA) nano-particles and short carbon fiber (C_f) as reinforced materials. The influences of HA particles on the mechanical properties and microstructures of the HA- C_f /PMMA composites were investigated. The mechanical properties were tested by universal testing machine. The phase compositions and fracture surface morphologies of the as-prepared HA- C_f /PMMA composites were characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), field emission scanning electron microscope (FESEM) and Fourier transform infrared spectroscope (FT-IR). The results show that the interface bonding between HA and PMMA matrix and the mechanical properties of HA- C_f /PMMA composites are obviously improved by surface modification of HA with lecithin as coupling agent. With the increase of lecithin-modified HA mass fraction, the flexural strength, tensile strength, compressive strength, flexural modulus and tensile modulus of the as-prepared HA- C_f /PMMA composites firstly increase and then decrease. When the surface modified HA particles mass fraction is 8%, the dispersion of HA nano-particles in PMMA matrix is uniform and the flexural strength, tensile strength, flexural modulus and tensile modulus of the HA- C_f /PMMA composites reach the maximum value.

Key words: nano-hydroxyapatite (HA); bio-composites; mechanical properties

羟基磷灰石(HA)是自然骨的结晶部分^[1,2], 无毒、无致畸和无致癌等副作用, 具有良好的生物相容

性和骨传导性^[3,4]. HA 的生物特性与其颗粒大小密切相关, 单位质量的纳米级粒子的表面积明显大于微

米级粒子,使得处于粒子表面的原子数目明显增加,提高粒子活性,有利于组织的结合,因而纳米级 HA 具有独特的生物活性^[5,6]。但是 HA 的质地太脆,制成的材料容易碎裂,机械性能不佳,没有足够的强度和疲劳承受力^[7]。在生物医药领域,纤维增强树脂基复合材料(FRC)是一种全新的修复材料,它由纤维和高强树脂组成。纤维具有高强度、高弹性模量的特点^[8],分散在树脂基质中作为增强结构,提高了树脂的强度和韧性。研究发现,此类 FRC 材料具有优异的力学性能,但与有机体的生物相容性较差,植入体内后,在骨与植入体界面易形成纤维组织。基于此,将 HA 加入 FRC 材料中,用于生物相容性的改性是一种有效的方法。目前,国内外采用这三种材料进行复合的报道很少,主要集中于将 HA 和长纤维与树脂进行复合改性,例如:李世普等^[9]采用多层复合技术制备了连续玻璃纤维和碳纤维增强 HA-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料,由于连续纤维增强材料各向异性,在纤维方向具有很高的强度和模量,但在垂直于纤维方向,常发生横向开裂和脱层问题,所制备的复合材料仅可用于颅骨等宽骨的替代,而不适用于长、短骨等不规则骨的修复和替代,且对于人体长骨干大块骨的修复和替代,在医学领域还是一大难题。为此,本工作以 HA、短切碳纤维(C_f)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为主要原料,采用原位聚合和溶液共混相结合的方法制备出可任意塑形,各向同性的 HA- C_f /PMMA 生物复合材料,重点研究了纳米 HA 对 HA- C_f /PMMA 复合材料力学性能的影响。

1 实验

1.1 复合材料的制备

称取适量自制纳米 HA(具体制备方法见文献[10]),研磨过筛,用卵磷脂偶联剂(卵磷脂和 HA 的质量比为 1:6)处理后加入氯仿溶液中,超声分散 30min 形成 HA 的悬浊液备用。丙烯腈短切碳纤维($\phi 7\mu\text{m} \times 3\text{mm}$)在浓硝酸中 70℃ 下回流氧化 6h,用去离子水洗涤数次,110℃ 干燥 12h 后加入盛有一定量去离子水的三口烧瓶中,再加入分散剂超声分散。待纤维完全分散后,向溶液中滴加溶有适量过氧化苯甲酰(BPO)的甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体,然后在水浴温度为 80℃ 条件下进行悬浮聚合。反应 50min 后,将聚合物移入上述分散好的 HA 氯仿悬浊液中,强烈搅拌。待其完全溶解后,挥发溶剂,并装模,于 60℃、10MPa 下固化成型。所得试样经打磨、抛光后,进行性能测试。

1.2 分析表征

利用日本 D/max2200PC 型 X 射线衍射分析仪对

HA 的晶相结构进行分析。借用日本 JEM-200CX 型透射电镜(TEM)观察 HA 的微观形貌。使用日本 EOS6700F 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察试样断面形貌。采用德国 VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪测试 HA 表面改性前后的官能团。使用台湾 PT-1036PC 型万能材料试验机测定试样的力学性能(弯曲性能:参照 GB/T 1449-2005 标准,三点弯曲法测试,试样跨距 34mm,加载速度 5mm/min;拉伸性能:参照 GB/T 1447-2005 标准,拉伸速率 2mm/min;压缩性能:参照 GB/T 1448-2005 标准,加压速度 2mm/min)。

2 结果和讨论

2.1 HA 含量对复合材料力学性能的影响

图 1 为采用声化学法制备的纳米 HA 的 X 射线衍射图谱。将此图与标准 JCPDS 卡比较,主要衍射峰((210)、(002)和(211)晶面)完全吻合,说明制备的粉体为羟基磷灰石。根据 Sherrer 公式,计算得到 HA 的平均晶粒尺寸为 9nm。

图 2 为所制备 HA 的 TEM 照片。从图中可以看出,HA 晶粒呈片状纳米结构,纳米片的长度约为 1.7 μm ,宽度约为 300nm(如图 2(a)所示);结合图 2(b)中纳米片的侧面图可知,其厚度为 10nm 左右。

图 3 为纳米 HA 的加入量对 HA- C_f /PMMA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量的影响。从图中可以看出,随着 HA 含量的增加,HA- C_f /PMMA 复合材料的弯曲强度和模量均呈先增加后减小的趋势。当 HA 为 8wt% 时,复合材料的弯曲强度和模量最高达 129.56MPa 和 4.47GPa。这是由于 HA 的粒径小,比表面积大,与基体有更大的接触面积,而且经过卵磷脂接枝改性后,表面的活性官能团增加,显著改善了纳米 HA 与基体 PMMA 的界面结合性,当 HA 含量小于 8wt% 时,其在 PMMA 基体中分散良好,能够起到很好的应力分散和传递作用,从而达到增强的目的。当

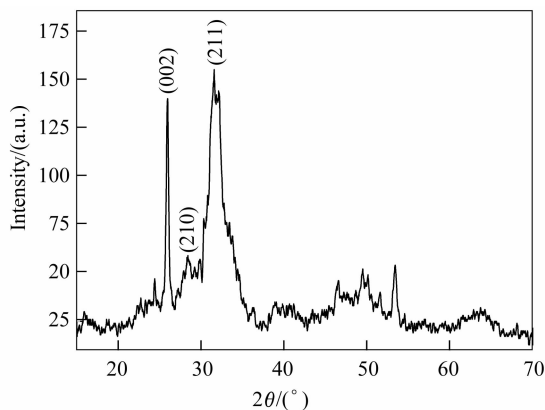


图1 所制备 HA 粉体的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of the as-prepared HA

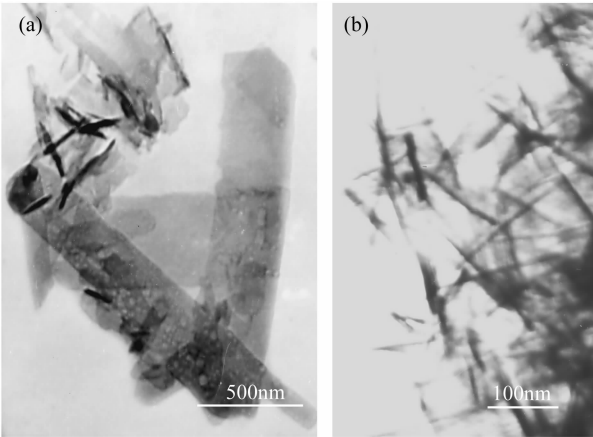


图2 所制备 HA 的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of the as-prepared HA

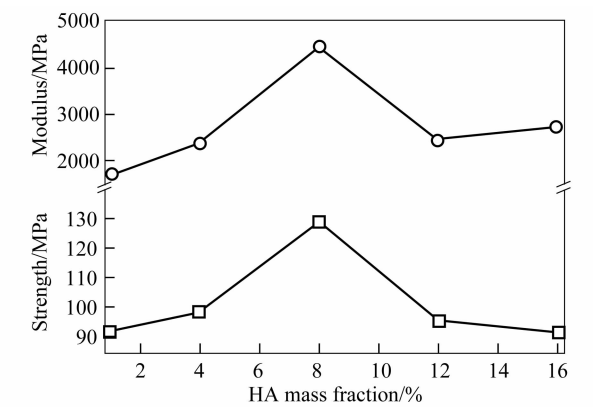


图3 HA-C_f/PMMA 复合材料的弯曲强度-弯曲模量与 HA 含量的关系
Fig.3 Relationship between HA content and the flexural strength and modulus of HA-C_f/PMMA composites

HA 的含量超过 8wt% 时,其在 PMMA 基体中分布不均匀,出现部分团聚现象,引起应力集中,导致复合材料整体力学性能下降.

图4 是复合材料弯曲断裂面的 SEM 照片. 从图4(a)中可以看出,当 HA 含量为 8wt% 时,HA 晶粒在基体中以纳米级存在,粒子分布均匀,含量适中,没有发现聚集等缺陷,且复合材料断面呈多层次断裂特征,充分说明 HA 与 PMMA 基体界面结合良好,从而起到了增强的效果. 从图4(b)可知,随着 HA 含量增加到 16% 时,由于 HA 含量较高,HA 分布不均,而且有部分 HA 纳米片团聚现象,使 HA-C_f/PMMA 复合材料整体力学性能下降. 与图3 的弯曲性能的测试结果吻合.

图5 为 HA 含量对 HA-C_f/PMMA 复合材料拉伸强度的影响. 从图中可以看出,随着 HA 含量的增加,试样的拉伸强度逐渐增大. 当 HA 含量为 4wt% 时,试样的拉伸强度达到最大值为 67.44MPa. 继续增加 HA 的用量,试样的拉伸强度略有降低,当 HA 的含量

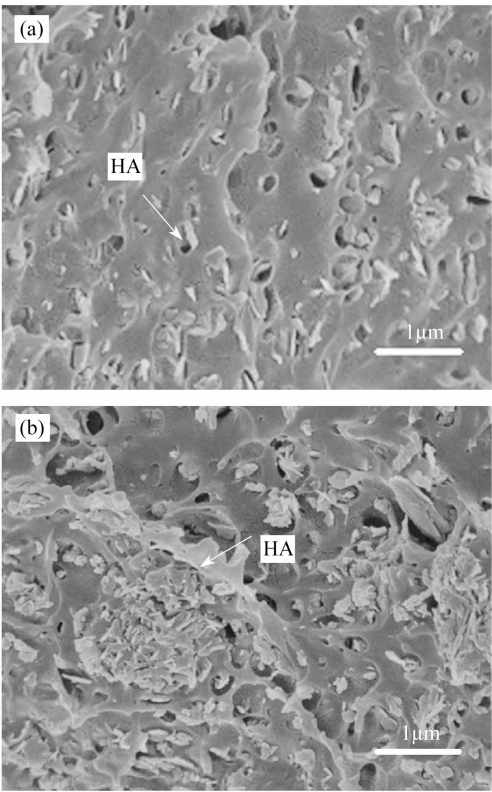


图4 HA-C_f/PMMA 复合材料的弯曲断裂面 FESEM 照片
Fig.4 FESEM fracture surface morphologies of the HA-C_f/PMMA composites
(a) HA mass fraction is 8%; (b) HA mass fraction is 16%

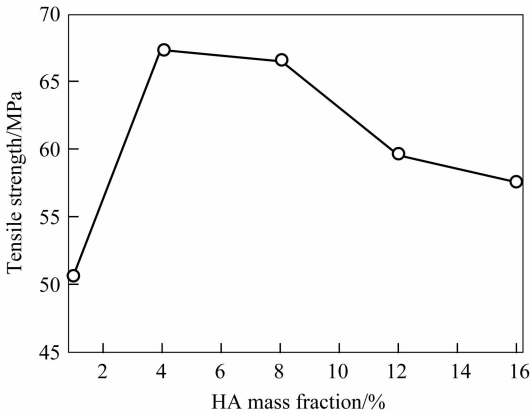


图5 HA-C_f/PMMA 复合材料的拉伸强度与 HA 含量的关系
Fig.5 Relationship between HA content and the tensile strength of HA-C_f/P MMA composites

超过 8wt% 时,复合材料的拉伸强度开始大幅下降. 这可能是因为,在拉伸过程中,复合材料中的各个相界面相互依赖且又部分独立起着传递拉伸应力的作用^[11],HA 含量较少时,其在基体中分布均匀,且纳米 HA 的粒径小,与基体的接触面积大,再加上表面改性剂卵磷脂的桥联作用,使 HA 和基体界面粘性好,能有效传递拉伸应力,从而起到增强的作用. 当 HA 含量超过 8wt% 时,HA 出现部分团聚现象,这些不可

避免的团聚使之形成较大相畴的聚集体,产生了粘结差的场合,填料 HA 不能通过界面层传递应力,使得试样在拉伸过程中,其横截面的有效承载面积随着填料 HA 加入量的增加而减小,反而成为材料破坏的薄弱环节,形成应力集中区. 在该区域附近,材料所受的实际应力可能超过表观平均应力的几十倍甚至上百倍. 当应力到达一定值时,就会引发出微裂纹,成为材料最终断裂的起源,造成材料拉伸性能的降低.

图 6 为 HA 含量对 HA-C₁₇/PMMA 复合材料拉伸模量的影响. 从图中可以看出,HA 对 HA-C₁₇/PMMA 复合材料拉伸模量的影响比较显著,HA 含量为 4wt% ~ 12wt% 时,复合材料的拉伸模量最佳,HA 含量小于 4wt% 或超过 12wt% 时,复合材料的拉伸模量均不理想. 说明 HA 的加入有助于改善复合材料的拉伸模量. 因此进一步证实了采用纳米 HA 改性 C₁₇/PMMA 复合材料的合成路线是有效的.

图 7 为纯 PMMA 和 HA 含量对 HA-C₁₇/PMMA 复合材料压缩强度的影响. 从图中可以看出,随着 HA 含量的增加,复合材料的压缩强度呈下降趋势,而且与纯 PMMA 相比,复合材料的压缩性能有所降低,说明在该工艺条件下,HA 对 HA-C₁₇/PMMA 复合材料的压缩强度产生了负效应. 复合材料压缩强度的影响因素较为复杂,基体模量增加有利于压缩强度的提高,但模量高的基体往往容易在复合材料中产生较大的残余应力而导致材料及早破坏,使压缩强度降低^[12]. 提高基体的韧性能使部分残余应力松弛,对提高压缩强度有利,但基体韧性的增大往往会伴随着模量降低,因而复合材料压缩强度主要取决于基体模量和韧性的综合效果^[13]. 从测试结果来看,可能是因为采用的 HA 为无机刚性粒子,PMMA 属于脆性材料,纳米 HA 对 PMMA 基体的韧性贡献不能够抵消 HA-C₁₇/PMMA 复合材料中所形成的残余应力,致使材料的压缩强度下降. 而且随着 HA 含量的增加,其在 PMMA 基体中出现部分团聚现象,形成应力集中,进而导致 HA-C₁₇/PMMA 复合材料的压缩强度不断下降.

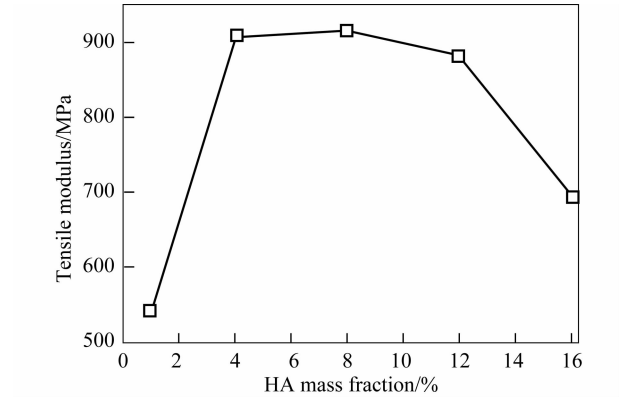


图 6 HA-C₁₇/PMMA 复合材料的拉伸模量与 HA 含量的关系
Fig. 6 Relationship between HA content and the tensile modulus of HA-C₁₇/PMMA composites

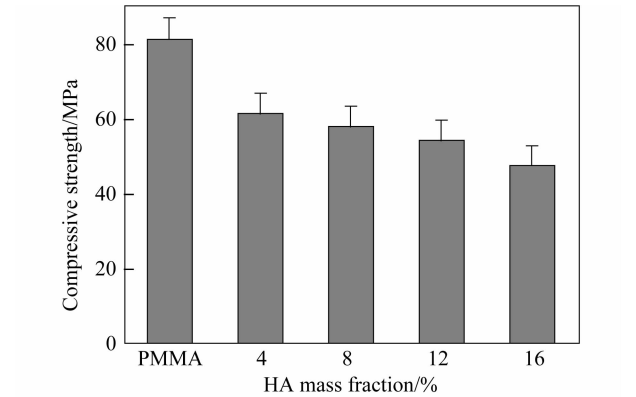


图 7 纯 PMMA 和 HA-C₁₇/PMMA 复合材料的压缩强度与 HA 含量的关系

Fig. 7 Relationship between HA content and the compressive strength of HA-C₁₇/PMMA composites and pure PMMA

2.2 偶联剂对复合材料力学性能及微观结构的影响

复合材料中相界面结合相当重要,它直接影响着材料的性能,如果没有良好的界面结合,复合材料易形成局部松弛,造成应力集中,材料的强度性能下降. 为此进一步考察了 HA 粉体对 HA-C₁₇/PMMA 复合材料力学性能及微观结构的影响. 图 8 为卵磷脂对复合材料弯曲强度(a)、拉伸强度(b)和压缩强度(c)的影响. 从图可以看出,卵磷脂的加入能有效提高复合材料的弯曲强度和拉伸强度,对复合材料的压缩性能影响不大. 可能是因为卵磷脂具有两亲性分子结构,用它改性后的 HA 的表面活性官能团增加,使 HA 有可能和基体 PMMA 发生化学键的结合,从而有效改善 HA 和 C₁₇/PMMA 复合材料的界面结合性,提高复合材料的力学性能. 这一结果和图 4(a)及图 10 的 SEM 界面分析结果一致.

图 9 是用卵磷脂改性后的 HA 纳米粒子(a)和未改性的 HA 纳米粒子(b)的傅立叶红外吸收谱图,其中 3421cm⁻¹ 的吸收峰是来自 HA 中 OH⁻ 的伸缩振动

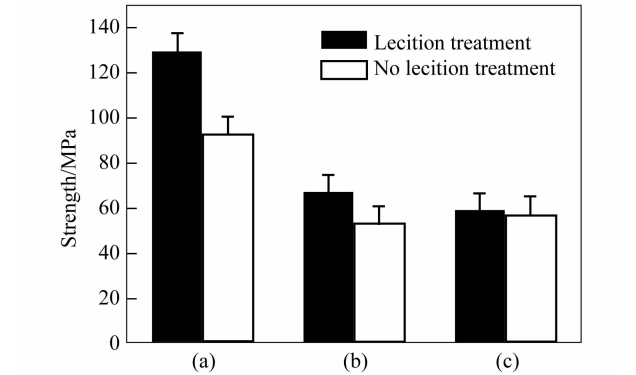


图 8 卵磷脂对 HA-C₁₇/PMMA 复合材料力学性能的影响
Fig. 8 Influence of lecithin on mechanical properties of HA-C₁₇/PMMA composites
Flexural strength (a), tensile strength (b) and compressive strength (c) (HA mass fraction is 8%)

吸收,相应的变形振动吸收出现在 601cm^{-1} 处. 1114 和 1034cm^{-1} 的吸收是 HA 粉体中 PO_4^{3-} 的 P—O 键的伸缩振动吸收,而 592cm^{-1} 处吸收则是与 P—O 键的弯曲振动有关. 扣除 KBr 影响后的粉体光谱,在 $3500 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围没有出现明显的吸收,但其 OH^- 伸缩振动频率显然较相应 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 OH^- 振动频率(约为 3644cm^{-1}) 低,表明粉体中 OH^- 与 PO_4^{3-} 之间或 OH^- 间虽无强烈的氢键存在,但仍有一定程度的氢键作用. 由于在 HA 晶胞中,羟基间的 O(H)—O 间距为 0.344nm ,不可能发生氢键作用,而 OH^- 与 PO_4^{3-} 的间距为 0.3068nm ,有可能形成弱的氢键^[14]. Gonzalez-Diaz 等^[15] 的进一步研究证实了这一推断是正确的. 因此可以认为 HA 结晶的 OH^- 伸缩振动频率较低是其 OH^- 与相邻 PO_4^{3-} 的 O 形成弱氢键的结果. 对比卵磷脂改性的 HA 粒子的 FT-IR 图谱(图 9(a)) 可见, 1680 、 1450 和 2924cm^{-1} 处有明显的卵磷脂特征吸收峰,说明 HA 晶体表面包裹着卵磷脂,而且 3421cm^{-1} 处的 OH^- 吸收峰增强,说明卵磷脂和 HA 之间可能存在某种化学键合.

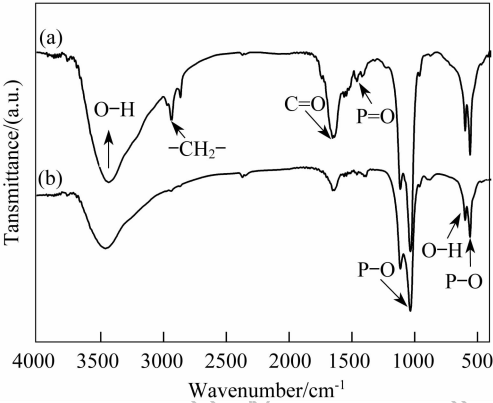


图 9 卵磷脂改性 HA 粒子(a)及未改性 HA 粒子(b)的 FT-IR 谱图
Fig. 9 FT-IR spectra of lecithin-modified HA particles (a) and unmodified HA particles (b)

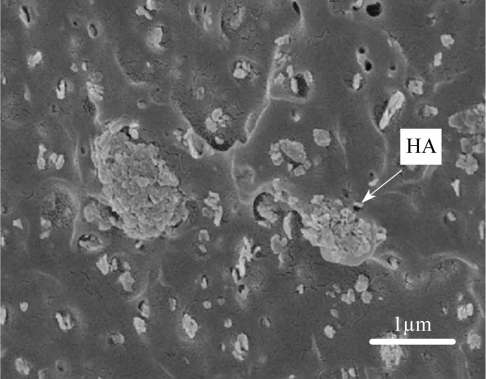


图 10 未加卵磷脂的 HA-C_f/PMMA 复合材料断面 FESEM 照片 (HA 含量为 8wt%)
Fig. 10 FESEM fracture morphology of the HA-C_f/PMMA composites without adding lecithin (HA mass fraction is 8%)

图 10 是未加卵磷脂的复合材料断面的 SEM 照片,经 EDS 分析图中的白色颗粒为 HA. 与图 4(a) 相比,可以看出,未经卵磷脂改性的试样断面呈异相突起,有部分 HA 纳米片脱落、团聚现象. 经卵磷脂改性后的 HA 晶粒与 PMMA 基体的界面结合良好,以纳米级均匀分布在基体中,无明显团聚现象出现. 对于无机粒子改性聚合物而言,界面状况对材料的力学性能有关键作用,界面粘结越好,材料的增强效果越好. 卵磷脂促使两相界面交联,提高其界面的粘结性,从而可通过改善其内部结构来增强复合材料的力学性能,这与本实验中力学性能检测结果一致.

3 结论

- 1) 纳米 HA 能有效改进 C_f/PMMA 复合材料的力学性能. 当 HA 含量在 4wt% ~ 8wt% 时,HA-C_f/PMMA 的弯曲强度、拉伸强度和弹性模量得到显著改善. 但随着 HA 含量的增加,复合材料的压缩强度呈下降趋势,而且与纯 PMMA 相比,HA-C_f/PMMA 复合材料的压缩性能有所降低.
- 2) 卵磷脂的加入能有效改善 HA 无机相和 PMMA 有机相的界面性能,提高复合材料的力学性能.

参考文献:

[1] Karageorgiou V, Kaplan D. *Biomaterials*, 2005, **26** (27): 5474-5491.
[2] Rizzi S C, Heath D J, Coombes A G A, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001, **55** (4): 475-486.
[3] Bagambisa F B, Joos U, Schilli W. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1993, **27** (8): 1047-1055.
[4] 黄福龙,戴红莲,方圆,等(HUANG Fu-Long, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (2): 333-338.
[5] Wabster T J, Ergun C, Doremus R H, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2000, **51** (3): 475-483.
[6] Webster T J, Siegel R W. *Biomaterials*, 1999, **20** (13): 1221-1227.
[7] Wang M. *Biomaterial*, 2003, **24** (13): 2133-2151.
[8] 王贤锋,赵建华,姜洪源,等(WANG Xian-Feng, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (1): 45-49.
[9] 王玮竹. 无机纤维增强 PMMA/HA 人工颅骨复合材料的制备技术及其性能. 武汉理工大学硕士论文, 2005.
[10] Cao Liyun, Zhang Chuanbo, Huang Jianfeng. *Ceram. Int.*, 2005, **(31)**: 1041-1044.
[11] Enomoto K, Yasuhara T, Ohtake N. *New Diam. Front. C Tech.*, 2005, **15** (2): 59-72.
[12] Gupta N, Kishore W E, Sankaran S. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36** (18): 4485-4491.
[13] Gupta N, Woldesenbet E, Kishore. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37** (15): 3199-3209.
[14] Baddielang C B, Berry E E. *Spectro. Chim. Acta.*, 1966, **22**: 1407-1407.
[15] Gonzalez-diaz P F, Santos M. *J. Solid Chem.*, 1977, **22** (2): 193-199.