

Preparation of Polylactide/Hydroxyapatite Nanocomposites by Melt Blending

Jin Wang, Xue Li*, Chaoqi Li, Yeyang Lv, Qianying Jin, Qianchao Que

Department of Chemical and Textile Engineering, Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang
Email: lixue850704@163.com

Received: Jul. 9th, 2019; accepted: Jul. 23rd, 2019; published: Jul. 30th, 2019

Abstract

Poly(lactide)/hydroxyapatite (PLA/HA) nanocomposites are a promising repair material for artificial bone. In this paper, the preparation and properties of poly(lactide)/hydroxyapatite composites were studied. PLA/HA composites with different proportions were prepared by Haake torque rheometer. The thermal properties, crystallization properties and comprehensive mechanical properties of the composite were studied. The thermal analysis of the prepared material showed that the cold crystallization ability of PLA became worse with the addition of HA. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the melting blends do not change the crystal form of HA. The results showed that the impact strength of PLA/HA blends increased gradually with the increase of HA content, and the optimal dosage of HA was 4 wt%.

Keywords

Polylactide, Nanocomposite, Toughening

熔融共混法制备聚乳酸/羟基磷灰石 纳米复合材料

王 锦, 李 雪*, 励超琦, 吕焯焯, 金倩莹, 阙千朝

嘉兴学院南湖学院, 化学与纺织工程系, 浙江 嘉兴
Email: lixue850704@163.com

收稿日期: 2019年7月9日; 录用日期: 2019年7月23日; 发布日期: 2019年7月30日

摘 要

聚乳酸/羟基磷灰石(PLA/HA)复合材料是一种非常具有发展前景的人工骨的修复材料。本论文较为系统
*通讯作者。

文章引用: 王锦, 李雪, 励超琦, 吕焯焯, 金倩莹, 阙千朝. 熔融共混法制备聚乳酸/羟基磷灰石纳米复合材料[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(4): 337-342. DOI: [10.12677/hjct.2019.94048](https://doi.org/10.12677/hjct.2019.94048)

地研究了PLA/HA复合材料的制备与各种性能。利用Haake扭矩流变仪制备不同比例的PLA/HA复合材料,研究了该复合材料的热性能、结晶性能、综合力学性能。热分析结果表明随着HA的加入,PLA的冷结晶能力变差。X-射线衍射(XRD)分析表明,熔融共混并没有改变HA的晶型。通过对样品进行冲击测试,表明随着HA含量的增加,PLA/HA共混物的冲击强度逐渐升高,HA的最佳用量为4 wt%。

关键词

聚乳酸, 纳米复合材料, 增韧

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

生命科学是 21 世纪最为备受关注的新型学科, 医学与人类健康息息相关, 因此在生命科学中占有相当重要的地位[1]。生物医学不可缺少的是医用材料, 在众多医用材料中, 医用高分子材料的物理化学性能与金属、陶瓷等材料相媲美, 并且与人体组织的匹配度更好(骨密质等除外) [2] [3]。高分子材料因其质轻、强度高、耐腐蚀、易成型加工等优点, 成为生物医用材料中发展最早、应用最广泛、用量最大的材料, 也是目前发展最为迅速的材料[4] [5] [6] [7] [8]。

在众多生物高分子材料中, 以聚乳酸(PLA)为代表的绿色塑料材料领域正在兴起一股以生物质资源代替化石资源制备新型高分子材料的热潮[9] [10]。PLA 因其可再生性, 生物降解性, 生物相容性等优良性质, 被应用于药物缓控释材料、骨固定修复材料及组织工程支架材料等生物医学领域。然而, 尽管 PLA 具有良好的特性, 但由于其固有的脆性和低结晶能力而使其在应用中还存在脆性高、耐冲击强度低、缺乏柔性和弹性、极易弯曲变形、降解周期难控制等缺点, 进一步限制了它在更广泛的生物医药领域的应用。

近年来很多国内外学者对聚乳酸和无机纳米复合材料进行了系统的研究, 此类复合材料是向聚乳酸基体中加入部分的纳米粒子(质量分数配比 < 5%)形成的, 因为纳米粒子的小尺寸效应、光学效应、表面效应、宏观量子尺寸效应等特殊的性质, 进而让复合材料的热稳定性能、力学性能、降解性能、结晶性能、流变性、气体阻隔性等性能得到改善, 进而扩大应用范围[11] [12] [13]。羟基磷灰石(Hydroxyapatite, 简称 HA), 理论组成为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 是生物硬组织的主要组分之一。本文利用熔融共混的方法, 以羟基磷灰石(HA)作为改性剂制备 PLA 和 HA 纳米复合材料。

2. 材料与主要表征方法

2.1. 材料

本实验中所使用的化学试剂以及原材料见表 1。

Table 1. Raw materials

表 1. 原材料

原料及试剂	缩写符号	纯度	产品说明
聚乳酸	PLA	化学纯	美国 Natureworks 公司 4032D
羟基磷灰石	HA	化学纯	陕西康跃生物科技有限公司

2.2. 制备方法

1. 设置 Hakke 流变仪的温度为 170°C，将聚乳酸加入到 Hakke 密炼机中；
2. 在 20 rpm 混合 3 min 使 PLA 能够完全熔融，然后将转速提高到 80 rpm；
3. 按照一定的比例加入羟基磷灰石，混合 7 min；
4. 最后将所得的共混物下模压成型，用于性能测试。

2.3. 主要表征方法

2.3.1. 扫描电子显微镜(SEM)

SEM 采用日本日立公司生产的扫描电子显微镜 S4700 进行测试，在扫描前对其断面进行喷金处理。

2.3.2. 广角 X-射线衍射(WAXD)

WAXD 采用日本理学电机公司的 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max-IIIIC)进行测试。辐射源为 Cu/K α_1 ，工作电压为 20 KV，电流为 200 mA，连续扫描。扫描范围为 10°~70°。

2.3.3. 差示扫描量热分析(DSC)

共混物的热性能采用 Mettler Toledo 公司的差示扫描量热仪(STARe system DSC1)进行测试。从室温升高到 200°C，升温速率为 50°C/min。

2.3.4. 力学性能测试

悬臂梁冲击强度采用意大利 Ceast 公司的锤冲击试验机(Ceast-6957)按照 ISO180:2000 标准进行测试。试样的缺口通过 Ceast 公司的缺口制样器制得，缺口的大小为 2 mm。各样品测 5 个样条，取平均值。

3. 结果与讨论

3.1. 羟基磷灰石形貌分析

图 1(a)为尺寸 60 nm 的 HA 纳米颗粒的 SEM 电镜图，(b)为放大图。从 SEM 图上可以清楚的看出，样品为圆球状，可以发现纳米颗粒彼此之间有相连的趋势，易于形成球状。这可能与样品的尺寸较小易于团聚有关。

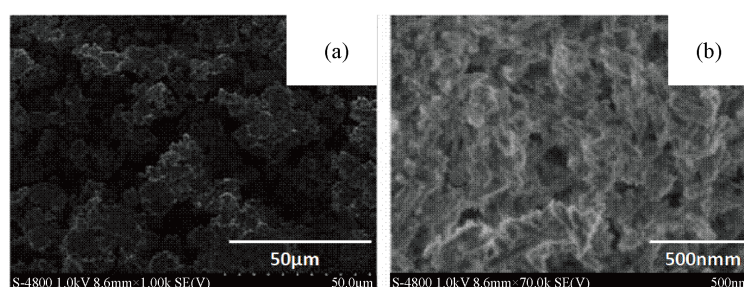


Figure 1. SEM of HA with different sizes
图 1. 不同尺寸 HA 的 SEM 图

3.2. 羟基磷灰石 X-射线衍射(XRD)分析

图 2 为 60 nm 羟基磷灰石粉末的 XRD 谱图。从谱图可以观察到主要衍射峰主要位于 10.7°, 21.8°, 22.9°, 25.8°, 28.3°, 29.1°, 31.8°, 32.9°, 34.1°, 39.8°, 46.7°, 49.7°, 53.1°, 64.1°等，各衍射峰均为羟基磷灰石的特征峰，与典型的羟基磷灰石(JCPDS 卡片, NO-432)相吻合。从图中可以看出，所用的样品

的各衍射峰强度增强,证明产物纯度较高且结晶度良好。用 XRD 测试时所得衍射峰的半峰宽,根据 Scherrer 公式可计算出微晶尺寸为 66.8 nm,与所购买尺寸相符合。

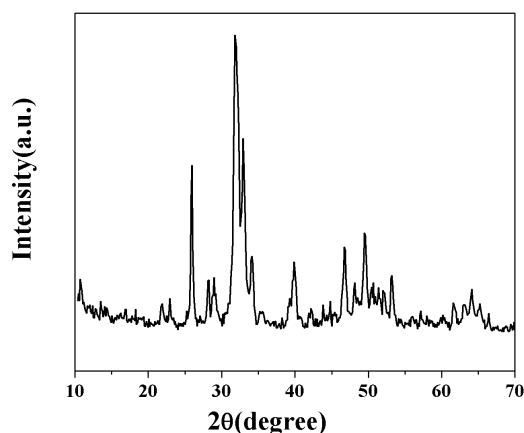


Figure 2. XRD pattern of HA

图 2. HA 的 XRD 谱图

3.3. 复合材料 X-射线衍射(XRD)分析

图 3 为 PLA/HA 复合材料的 XRD 谱图。从图中可以看出,主要衍射峰均为羟基磷灰石的特征峰,并且各个衍射峰在聚乳酸的弥散峰上,说明熔融共混并没有改变羟基磷灰石(HA)的晶型。并且随着 HA 含量的增加,衍射峰变强。

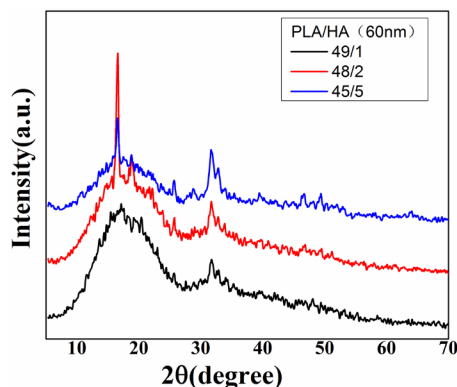


Figure 3. XRD patterns of PLA/HA blends

图 3. PLA/HA 共混样品 XRD 谱图

3.4. 热性能分析

图 4 为不同含量 HA 的 PLA/HA 复合材料的 DSC 曲线,其中 HA 尺寸为 60 nm。纯聚乳酸在 60°C 左右有明显的玻璃化转变,在 151.9°C 处有很小的熔融吸热峰,在 132°C 处有一个很宽的冷结晶峰。PLA 基体的冷结晶温度(T_c)随着 HA 组分的含量的增加,逐渐向高温移动,说明 HA 的加入限制了 PLA 的冷结晶能力。这是因为随着 HA 组分的增加,纳米 HA 粒子越容易发生团聚,对 PLA 分子链起到了限制的作用。HA 粒子的羟基与 PLA 分子链发生相互作用,进一步限制了 PLA 分子链的运动,因此降低了 PLA 冷结晶能力。

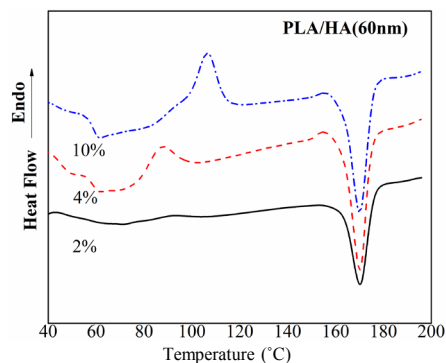


Figure 4. The DSC curves of PLA/HA blends

图 4. PLA/HA 共混物的 DSC 谱图

3.5. 复合材料韧性分析

通过对样品进行冲击测试,可以检测一种材料的韧性。图 5 为 PLA/HA 的冲击强度直方图。随着 HA 含量的增加,PLA/HA 共混物的冲击强度逐渐升高,然后降低。当 SGC 含量为 4 wt% 时,共混物的冲击强度比纯 PLA 提高了 1.5 倍多,达到了 4.3 J/m^2 。在 HA 含量为 4 wt% 时达到了最高值。

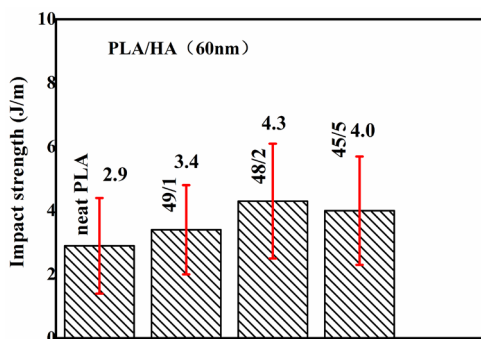


Figure 5. The notched impact strength of PLA/HA blends

图 5. PLA/HA 共混样品的缺口冲击强度

3.6. 复合材料加工性能分析

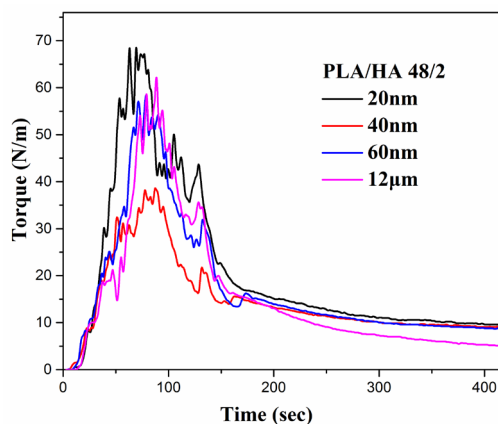


Figure 6. Torque vs time curves of PLA/SGC blends

图 6. PLA/HA 共混物的扭矩 - 时间曲线

图6为PLA与HA共混物在密炼机中共混的扭矩-时间曲线,从曲线的走向可以看出:在共混的前150 s,混合物的扭矩波动都比较大,这是由于冷料加进去聚合物还未来得及熔融。混合200 s后,共混物的扭矩达到平衡,说明此时物料已混合均匀。随着HA含量的增加,体系的最大扭矩变化不明显,平衡扭矩也无明显变化。因此无机材料的加入对共混体系的加工能耗并无明显提高。说明该复合材料具有较好的加工性能。

4. 结果与讨论

本文利用熔融共混的方法制备聚乳酸和羟基磷灰石纳米复合材料。研究了不同纳米羟基磷灰石的份数对该复合材料结晶能力、热性能、力学性能等的影响。结果表明聚乳酸中加入HA,体系的最大扭矩变化不大,平衡扭矩更无明显变化,说明该复合材料具有较好的加工性能。随着HA含量的增加,明显提高了PLA的冲击韧性,当HA含量为4%时,提高最为显著,比纯PLA提高了近两倍。相比于纯PLA材料,所获得PLA/HA纳米复合材料具有良好的力学性能和可加工性能,有望作为一种新型人工骨头修复材料,应用于生物医药领域。

基金项目

嘉兴市科技局项目(2015AY11015),浙江省教育厅一般科研项目(Y201533251),嘉兴学院南湖学院SRT计划项目(NH85178605),浙江省自然科学基金项目(LQ19E030013)。

参考文献

- [1] 卢继传. 生命科学将是21世纪的带头学科[J]. 中国科技论坛, 1991(6): 29-31.
- [2] 王昱超. 探索高分子材料在生物医学领域中的应用[J]. 中国科技纵横, 2017(1): 214, 217.
- [3] 章俊, 胡兴斌, 李雄. 生物医用高分子材料在医疗中的应用[J]. 中国医院建筑与装备, 2008, 9(1): 30-35.
- [4] 胡平. 生物医用高分子材料的加工、改性及应用[J]. 塑料加工, 2005(3): 1-14.
- [5] 汪亮. 浅谈医用生物高分子材料的表面改性[J]. 科技风, 2018(4): 47.
- [6] 王娜, 宋效庆, 刘红, 等. 聚多巴胺改性生物医用材料的研究进展[J]. 现代口腔医学杂志, 2017, 31(2): 113-116.
- [7] 王身国, 贝建中. 生物降解高分子——一类重要的生物材料 2. 生物相容性及脂肪族聚酯的表面改性[J]. 高分子通报, 2017(11): 1-14.
- [8] 孙昭艳, 门永锋, 刘俊, 等. 高性能高分子材料: 从基础走向应用[J]. 科技导报, 2017, 35(11): 60-68.
- [9] 张乃文. 新时代的生物降解材料——聚乳酸(PLA)[J]. 世界科学, 2012(9): 49-50.
- [10] 龚华俊, 杨小平, 隋刚, 等. PLA/MWNTs/HA复合材料的制备和性能研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(1): 99-104.
- [11] 曹丹, 吴林波, 李伯耿, 等. 聚乳酸纳米复合材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2007(10): 15-20.
- [12] 樊国栋, 刘荣利. 聚乳酸/无机纳米粒子复合材料研究进展[J]. 科技导报, 2013, 31(26): 70-75.
- [13] 盛敏刚, 张金花, 李延红. 环境友好新型聚乳酸复合材料的研究及应用[J]. 资源开发与市场, 2007, 23(11): 1012-1014.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org