

# 热塑性聚乙烯醇/纳米羟基磷灰石复合材料的结构与性能\*

王 郗 杨玉军 李 莉\*\*

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

**摘 要** 通过分子复合,结合固相剪切碾磨技术( $S^3M$ )制备了热塑性聚乙烯醇(PVA)/纳米羟基磷灰石(n-HA)复合材料,系统研究了复合材料的结构与性能.结果表明,磨盘力化学反应器强大的混合和力活化功能,增强了 n-HA 与 PVA 基体间氢键和配位作用,实现了 n-HA 粒子在 PVA 基体中的良好分散,提高了 PVA 的初始热分解温度,使复合材料具较宽热塑加工窗口,并在一定程度上阻碍了水分子渗透进入材料内部,降低了复合材料达到平衡溶胀所需时间和平衡溶胀率,提高了复合材料的耐水性;良好分散的 n-HA 粒子可在材料受外力作用时起到很好的应力分散,有效增强 PVA 基体,提高了复合材料的力学性能.

**关键词** 聚乙烯醇, 纳米羟基磷灰石, 热塑加工, 结构性能

聚乙烯醇(PVA)分子链结构对称规整且存在大量羟基,具良好亲水性、成膜性、机械性能、生物降解性和生物相容性<sup>[1]</sup>,被广泛应用于生物医药领域,如药物缓释、人工器官、伤口敷料、人工软骨等<sup>[2,3]</sup>. 羟基磷灰石(HA)是脊椎动物骨骼和牙齿的主要组成,人工合成 HA 是一种优良的硬组织替代材料,具有良好的生物相容性、生物诱导性、生物活性及骨传导作用<sup>[4]</sup>. PVA/纳米羟基磷灰石(n-HA)复合材料可解决单一聚合物难以满足生物医用材料高性能多功能的需求,及 HA 生物力学性能差、脆性大、抗弯曲强度低等问题,近年来在生物医用领域备受关注.但由于 PVA 熔点(226 °C)与分解温度(200 ~ 250 °C)接近,难以热塑加工,目前,PVA/n-HA 复合材料的制备多基于溶液法,如共沉淀法、仿生法及沥滤法等<sup>[5]</sup>,工艺复杂,且难以实现高表面活性和大比表面积 n-HA 粒子在 PVA 基体中的均匀分散,获得高性能、多维度产品.

磨盘型固相力化学反应器<sup>[6]</sup>是高分子材料工程国家重点实验室(四川大学)针对高分子材料韧性、黏弹性和热敏性特点设计的具独特三维剪切场结构的专利设备,具强大的粉碎、分散、混合和力活化功能,无需添加任何助剂即可提高聚合物与无机粒子间的界面相容性,制备高性能聚合物纳米复合

材料<sup>[7]</sup>. 分子复合是指结构互补的高分子间通过库伦力、氢键、范德华力等次价键力而缔合,构筑独特的超分子结构,赋予材料新性能<sup>[8]</sup>.

本课题组在通过分子复合实现 PVA 热塑加工基础上<sup>[9-13]</sup>,结合固相剪切碾磨技术( $S^3M$ ),无需对 n-HA 纳米粒子改性,实现了 n-HA 在 PVA 基体中的良好分散,通过熔融加工方法制备了 PVA/n-HA 复合材料,系统研究了复合材料的结构,探讨了 n-HA 含量对复合材料性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

聚乙烯醇(PVA1799),聚合度 1750,醇解度 99 mol%,中国石化四川维尼纶厂;纳米羟基磷灰石(n-HA),粒径 40 nm,生物试剂,南京都莱生物技术有限公司;山梨醇,食品级,青岛明月海藻集团有限公司.

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 热塑性 PVA(mPVA)

将 PVA 与山梨醇、水按一定比例混合混匀、静置溶胀完全后,置于半自动压力成型机上热压成型制备热塑性 PVA,温度 160 °C,压力 10 MPa.

#### 1.2.2 PVA/n-HA 复合粉体

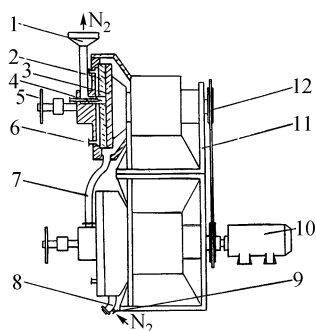
将 PVA、n-HA 按一定比例加入磨盘型固相

\* 2013-01-09 收稿,2013-03-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 50833003,51010004)和四川省国际合作计划(项目号 2010HH0053)资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail:powerlily@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13013

力化学反应器(图 1),在室温下进行碾磨制备复合粉体,碾磨过程中产生的热量由冷却水带出。



1) Inlet; 2) Stationary pan; 3) Moving pan; 4) Feeding screw;  
5) Handle; 6) Medium entrance; 7) Flexible tube; 8) Outlet;  
9) Entrance of inert gas; 10) Motor; 11) Stand; 12) Drive system

Fig. 1 Schematic diagram of the pan-mill equipment<sup>[6]</sup>

### 1.2.3 热塑性 PVA/n-HA 复合材料(mPVA/n-HA)

将碾磨制备的 PVA/n-HA 复合粉体与山梨醇、水按一定比例混合混匀、静置溶胀完全后,置于半自动压力成型机上热压成型制备复合材料,温度 160 °C,压力 10 MPa。

### 1.3 测试及表征

采用美国 FEI 公司 Inspect F 型扫描电子显微镜观察样品淬断表面形貌,加速电压 10 kV;采用美国 Thermo Scientific 公司 Nicolett 6700 型傅立叶变换红外光谱仪测试复合材料红外光谱,测

试范围 500 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ ,KBr 混合粉末压片;采用美国 TA 公司 Q50 型热失重分析仪研究复合材料热稳定性,升温速率 10 K/min,温度范围室温 *ca.* 600 °C,氮气气氛,流速 50 mL/min;采用美国 TA 公司 Q20 型差示扫描量热仪研究复合材料的熔融行为,升温速率 10 K/min,温度范围 40 ~ 250 °C,氮气气氛,流速 50 mL/min;按 GB/T13022-91,采用深圳瑞格尔仪器有限公司 RGL-10 型微机控制电子万能试验机测试试样的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率 50 mm/min,试样测试前在室温、环境湿度 100% 状态下调节一周。

## 2 结果与讨论

### 2.1 mPVA/n-HA 复合材料的结构分析

图 2 为 n-HA 和 mPVA/n-HA 复合材料的 SEM 图。从图 2(a) 可以看到,n-HA 为形态不规则粒子,粒径 40 nm 左右,表面积较大,易团聚。经磨盘力化学反应器剪切碾磨后,其强大的混合功能可提高 n-HA 粒子在 PVA 基体中的分散。当 n-HA 含量较低时(图 2(b)),n-HA 粒子团聚体能以纳米尺寸均匀分散在 PVA 基体中;随 n-HA 含量增加(图 2(c)),n-HA 粒子团聚体尺寸增加,但分散仍较均匀。

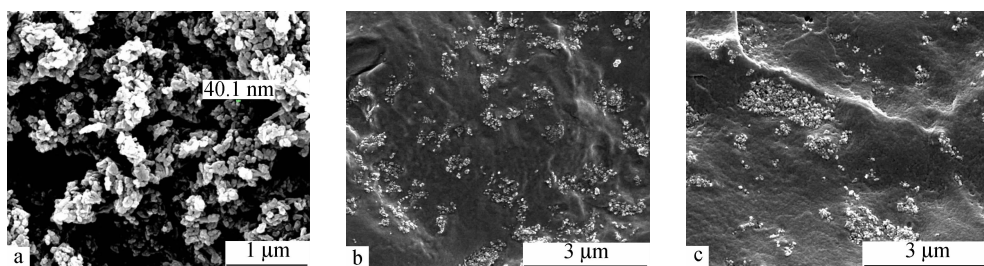


Fig. 2 SEM photographs of n-HA and mPVA/n-HA composites: (a) n-HA, (b) mPVA/n-HA 20 wt% and (c) mPVA/n-HA 40 wt%

n-HA 的红外特征振动峰(图 3)位于 3569、3440、1637、1462 和 1414  $\text{cm}^{-1}$ 波数处,分别代表 O—H 的特征吸收, $\text{H}_2\text{O}$  中羟基伸缩振动和弯曲振动,及  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征峰<sup>[14,15]</sup>。PVA 是一种多羟基聚合物,其 O—H 伸缩振动吸收峰位于 3292  $\text{cm}^{-1}$ 波数处,1090  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰为非晶区 C—O 的伸缩振动峰,1140  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰为晶区 C—O 的伸缩振动峰,与 PVA 的晶态对应。PVA 与 n-HA 复合后,n-HA 中含有的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  可分别与 PVA 分子链上的羟基形成较强的氢键作用和配位结构( $[\text{HO}-\text{Ca}^{2+}-\text{OH}]$ ),取代 PVA 原有

分子间和分子内氢键作用,使复合粉体羟基伸缩振动峰与纯 PVA 和 n-HA 相比均向低波数偏移,分别从 3388 和 3440  $\text{cm}^{-1}$ 降低至 3379  $\text{cm}^{-1}$ 。这应归结于磨盘力化学反应器强大的混合和力活化功能,增强了 n-HA 与 PVA 基体间的相互作用,可充分发挥纳米粒子对 PVA 的增强作用,获得高性能的复合材料。改性剂山梨醇加入后,其羟基可与 PVA,也可与 n-HA 形成氢键作用,导致 mPVA/n-HA 羟基伸缩振动吸收峰与 mPVA 相比进一步向低波数偏移 14  $\text{cm}^{-1}$ 。

图 4 为 n-HA、mPVA 和 mPVA/n-HA 复合材料

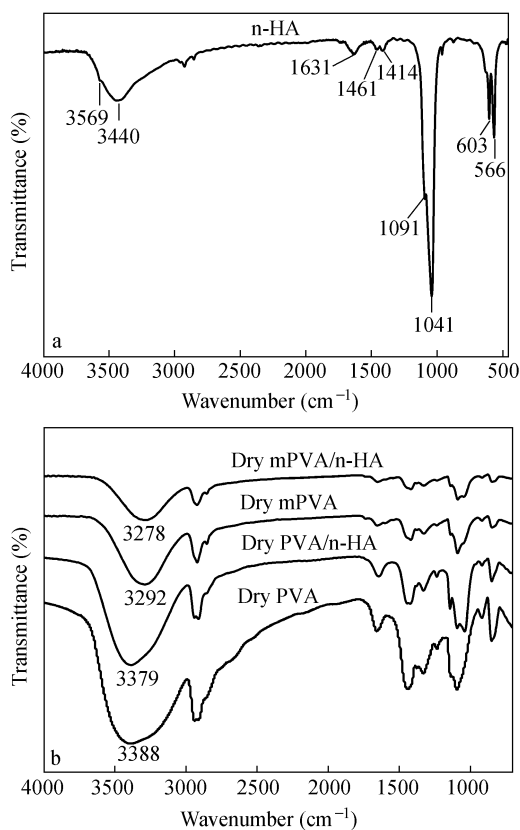


Fig. 3 FTIR of (a) n-HA and (b) dry PVA, mPVA, PVA/n-HA and mPVA/n-HA

的 XRD 谱图. PVA 为部分结晶聚合物, 在  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$  出现 6 个晶面衍射峰, 即  $11.30^\circ$  处的 100 晶面衍射峰、 $16.1^\circ$  处的 001 晶面衍射峰、 $19.2^\circ$  处的 101 晶面衍射峰、 $20.1^\circ$  处的 101 晶面衍射峰、 $22.9^\circ$  处的 200 晶面衍射峰和  $40.6^\circ$  处的  $\bar{1}11$ 、 $11\bar{1}$ 、 $2\bar{1}0$  与 210 的晶面衍射的复合峰<sup>[16]</sup>. n-HA 晶体则在  $2\theta \approx 25.8^\circ$ 、 $31.8^\circ$ 、 $33.0^\circ$ 、 $34.0^\circ$ 、 $46.8^\circ$  和  $49.5^\circ$  处呈现较强衍射峰, 分别与 002 晶面、211 晶面、112 晶面、300 晶面、222 晶面和 213 晶面衍射峰相对应. 其中,  $30^\circ \sim 34^\circ$  附近出现的较宽衍射峰所对应的弱结晶表明 n-HA 粉体在生理环境中能表现出生物活性<sup>[17]</sup>. mPVA/n-HA 复合材料的 XRD 谱图包含 n-HA 和 PVA 的特征峰, 且  $30^\circ \sim 34^\circ$  附近较宽衍射峰位置无偏移, 强度无减弱, 表明固相剪切和熔融加工技术没有破坏 n-HA 的生物活性.

## 2.2 mPVA/n-HA 复合材料的热性能

熔点和热分解温度是评价材料可热塑加工性的重要指标. 图 5 是 mPVA 及 mPVA/n-HA 复合材料的 DSC 升温曲线. 由图可见, 各 DSC 曲线均出现 2 个吸热峰, 低温区的峰应归属为水的挥发, 高温区的峰为 PVA 的熔融. 随 n-HA 含量增加, 水

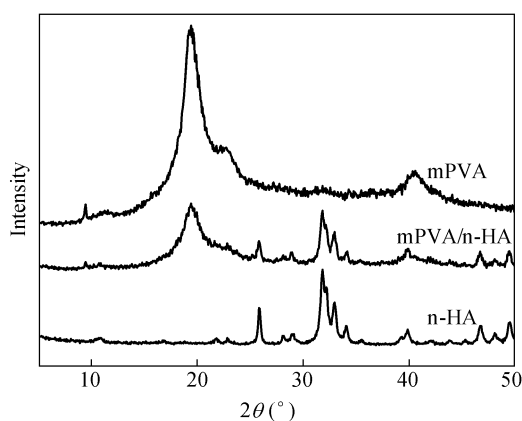


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of n-HA, mPVA and mPVA/n-HA composites

的挥发峰逐渐向高温偏移, 这应归结于 n-HA 与 PVA 基体间的键合作用, 增加了体系物理交联点, 进一步束缚了体系中水分子的热运动; 同时, 复合材料熔融峰先向高温偏移, 在 n-HA 含量 20 wt% 后分裂为 2 个峰, 并逐渐向低温偏移. 分析原因可能是低 n-HA 含量时, n-HA 能很好分散于 PVA 基体中, 充分发挥其异相成核作用及与 PVA 间的键合作用, 在一定程度上促进了 PVA 的结晶, 提高了 PVA 的熔点; 但当 n-HA 达到一定含量后 (20 wt%), 其在基体中的分散变差, 团聚体尺寸增加, PVA 结晶完善程度反而下降, 复合材料熔融峰分裂为两个峰, 并向低温偏移.

图 6 和图 7 分别为采用高压不锈钢坩埚测试的 mPVA/HA 复合材料的 DSC 曲线和复合材料的 TGA 曲线图. 从图 6(a) 和图 7(a) 可以看出, mPVA 的熔融温度为  $130.5^\circ\text{C}$ , 初始热分解温度

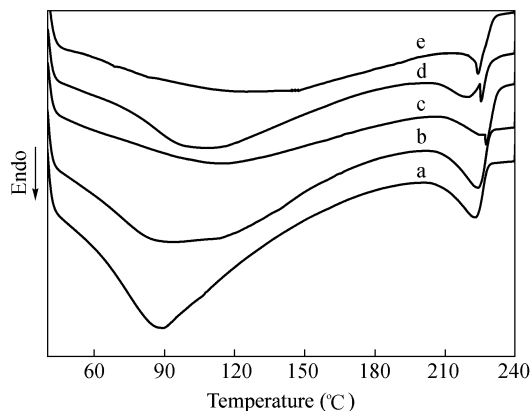


Fig. 5 DSC curves of mPVA and mPVA/n-HA composites: (a) mPVA, (b) mPVA/n-HA 10 wt%, (c) mPVA/n-HA 20 wt%, (d) mPVA/n-HA 30 wt% and (e) mPVA/n-HA 40 wt%

为 284 °C, 熔融温度与分解温度完全分开, 赋予 PVA 良好的热塑加工性能. n-HA 加入后, 其与 PVA 间形成的键合作用在一定程度上束缚了 PVA 分子链热运动, 使体系熔融温度略有增加, 且 n-HA 含量越大, 其对 PVA 分子链热运动的影响越大, 体系熔融温度升高越多, 但总体增幅不大, 如 HA 含量达 40% 时, 体系熔点仅升高 4 °C. 复合材料的初始热分解温度则随 n-HA 含量增加不断提高, 最高至 298 °C, 使复合材料的热分解温度远高于其熔融温度, 为 mPVA/n-HA 复合材料提供较大的热塑加工窗口.

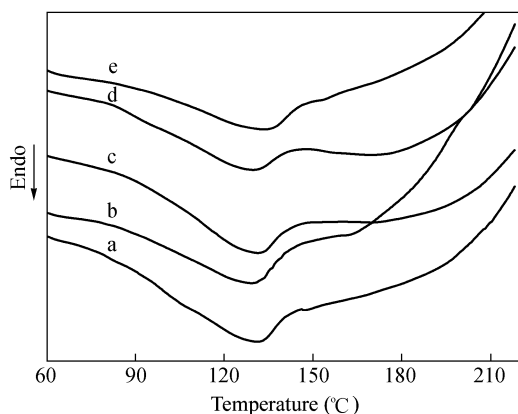


Fig. 6 DSC heating curves of mPVA and mPVA/n-HA composites using the high-pressure stainless steel pan: (a) mPVA, (b) mPVA/n-HA 10 wt%, (c) mPVA/n-HA 20 wt%, (d) mPVA/n-HA 30 wt% and (e) mPVA/n-HA 40 wt%

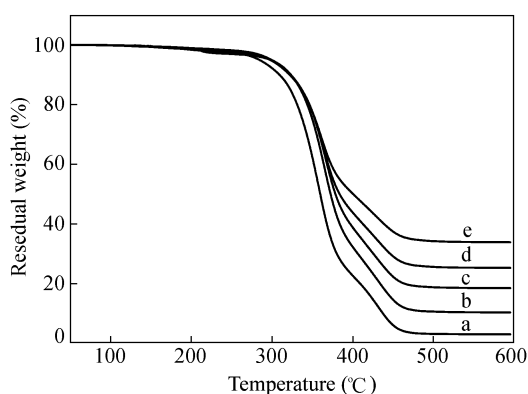


Fig. 7 TG curves of mPVA and mPVA/n-HA composites: (a) mPVA, (b) mPVA/n-HA 10 wt%, (c) mPVA/n-HA 20 wt%, (d) mPVA/n-HA 30 wt% and (e) mPVA/n-HA 40 wt%

### 2.3 mPVA/n-HA 复合材料的溶胀性能

图 8 为 mPVA/n-HA 复合材料水溶胀性能相对于体系中 mPVA 含量曲线. 从图可以看出, 复

合材料的溶胀率均在溶胀初期迅速增加, 一定时间后达溶胀平衡. 未添加 n-HA, mPVA 在 93 min 附近达溶胀平衡, 平衡溶胀率为 57.8%; 随 n-HA 含量增加, 复合材料达平衡溶胀的时间逐渐缩短, 平衡溶胀率逐渐减小, 如 n-HA 含量增加到 40 wt% 时, 复合材料 30 min 即达溶胀平衡, 平衡溶胀率仅为 28.0%. PVA 的溶胀包括水分子进入 PVA 无定型区及与 PVA 形成氢键的过程, 因此, 平衡溶胀率主要由复合材料中无定型区和自由羟基数决定. 随 n-HA 含量增加, n-HA 与 PVA 分子间的相互作用增强, 一方面减少了体系自由羟基数, 使能与水分子形成氢键键合的羟基数目减少; 另一方面增加了体系物理交联点, 在一定程度上阻碍了水分子渗透进入材料内部, 二者共同作用降低了复合材料达到平衡溶胀所需时间和平衡溶胀率<sup>[18]</sup>, 提高了材料的耐水性.

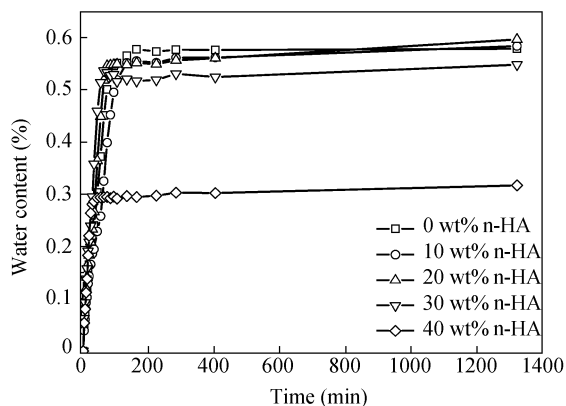


Fig. 8 Effect of n-HA content on swelling behavior of dry mPVA/n-HA composites in distilled water at room temperature

### 2.4 mPVA/n-HA 复合材料的力学性能

图 9 为 mPVA/n-HA 复合材料的力学性能曲线. n-HA 粒子与 PVA 基体间的界面作用及纳米粒子在基体中的良好分散是影响复合材料力学性能的关键因素. 从图可以看出, 随 n-HA 含量增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈现先增大后减小的变化趋势, 在 n-HA 含量 20 wt% 时达最大, 分别为 27.7 MPa 和 569.7%. n-HA 含量较低时, 高模量 n-HA 无机刚性粒子能较好分散于 PVA 基体中, 并与 PVA 以氢键及配位作用形成较强的界面结合, 可在材料受外力作用时起到很好的应力分散作用, 从而提高复合材料的拉伸强度. 此外, n-HA 纳米粒子与 PVA 的键合作用及其空间位阻效应能在一定程度上降低复合材料中聚合物相的结晶完善度, 有利于复合材料断裂伸长率

的提高. 但当 HA 含量超过 20 wt% 时, n-HA 以较大的团聚体分散于 PVA 基体中, 体系应力集中点增多, 力学性能反而降低.

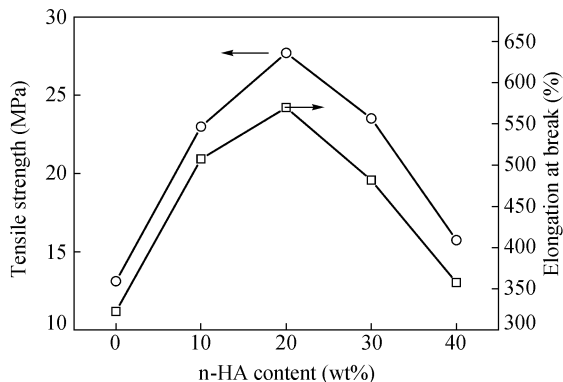


Fig. 9 Effects of n-HA content on the tensile strength and elongation of mPVA/n-HA composites

### 3 结论

通过热塑加工技术制备了 PVA/n-HA 复合材料, 利用磨盘型固相力化学反应器强大的混合和力活化功能, 有效活化 n-HA 和 PVA, 增强了二

者间氢键或  $[\text{HO}-\text{Ca}^{2+}-\text{OH}]$  配位键作用, 实现了 n-HA 在 PVA 基体中的良好分散, 提高了 PVA/n-HA 复合材料的热分解温度, 使复合材料熔融温度与分解温度完全分开, 赋予复合材料良好的热塑加工性能. n-HA 与 PVA 分子间的氢键及配位作用减少了 PVA 分子中自由羟基数, 使能与水分子氢键键合的羟基数目减少, 并增加体系物理交联点, 在一定程度上抑制了水分子渗透进入复合材料, 使复合材料达到平衡溶胀所需时间缩短, 平衡溶胀率降低, 耐水性提高. n-HA 粒子在 PVA 基体中的良好分散及与基体间的强界面作用可在材料受外力作用时起到很好的应力分散, 极大提高了复合材料的力学性能. n-HA 含量为 20 wt% 时, 拉伸强度和断裂伸长率达最大, 分别为 27.7 MPa 和 569.7%, 较未添加 n-HA 的材料分别提高 110% 和 76%.

采用 PVA 熔融加工技术, 并结合  $S^3M$  方法制备 PVA/n-HA 复合材料, 无需添加任何有毒溶剂, 制备工艺简单, 不破坏 n-HA 的生物活性, 能成型各种制件, 具良好生物医用前景.

### REFERENCES

- 1 Chung Y S, Kang S I, Kwon Q W, Shin D S and Lee S G. *J Appl Polym Sci*, 2007, 106: 3423 ~ 3429
- 2 Peppas N A, Mongia N K. *Eur J Pharm Biopham*, 1997, 43: 59 ~ 63.
- 3 Young T H, Chuang W Y, Hsieh M Y, Chen L W, Hsu J P. *Biomaterials*, 2002, 23: 3495 ~ 3501
- 4 Damien C J, Parsons J R. *J Appl Biomater*, 1991, 2: 187 ~ 208
- 5 Luo Pinghui (罗平辉), Zhao Yutao (赵玉涛), Dai Qixun (戴起勋), Lin Dongyang (林东洋), Shi Qiuping (施秋萍). *Materials Review (材料导报)*, 2006, 20: 357 ~ 361
- 6 Xu Xi (徐僖), Wang Qi (王琪). CN patent (中国), ZL95111258.9. 1996-09-11
- 7 Shao W G, Wang Q, Wang F, Chen Y H. *Carbon*, 2006, 44: 2708 ~ 2714
- 8 Wang Qi (王琪), Xu Xi (徐僖). *Science China Ser B (中国科学 B 辑)*, 1991, 4: 359 ~ 367
- 9 Wang R, Wang Q, Li L. *Polym Int*, 2003, 52: 1820 ~ 1826
- 10 Chen N, Li L, Wang Q. *Plast Rubber Compos*, 2007, 36(7-8): 283 ~ 290
- 11 Li L, Wang Q, Wang R. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(2): 774 ~ 779
- 12 Wang Ru (王茹), Wang Qi (王琪), Li Li (李莉). *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2001, 17(6): 111 ~ 113, 117
- 13 Xiong Xian-Hui (熊宪辉), Yang Fang (杨芳), Wang Qi (王琪). *China Plastics Industry (塑料工程)*, 2007, 35(2): 10 ~ 12, 16
- 14 Deng X M, Hao J Y, Wang C S. *Biomaterials*, 2001, 22: 2867 ~ 2873
- 15 Sinha A, Nayar S, Agrawal A C. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(2): 357 ~ 359
- 16 Fenglan X, Tanaka J. *Biomaterials*, 2002, 23: 4811 ~ 4816
- 17 Wu G, Su B, Zhang W, Wang X. *Mater Chem Phys*, 2008, 107: 364 ~ 369
- 18 Pan Y S. *Micro Nano Lett*, 2010, 4: 237 ~ 240

# STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(VINYL ALCOHOL)/ NANO-HYDROXYPATITE COMPOSITES PREPARED BY THERMAL PROCESSING

Xi Wang, Yu-jun Yang, Li Li

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** The poly(vinyl alcohol)/nano-hydroxyapatite (mPVA/n-HA) composites were prepared by thermal processing of PVA, and the solid state shear milling technology ( $S^3M$ ) developed in SKLPME was adopted to improve the dispersion of n-HA in PVA matrix. The structure and properties of the composites were also studied. The results showed that the hydrogen bonds or  $[\text{HO}-]\text{Ca}^{2+}[-\text{OH}]$  between n-HA and PVA were enhanced under the strong effects of mixture, dispersion and activation of pan-milling equipment, which could effectively improve the interfacial strength between n-HA and PVA, and increased the dispersion of n-HA particles in PVA matrix. The strong interactions between n-HA and PVA largely increased the initial thermal decomposition temperature of PVA, and endowed the composites with large thermal processing windows. These interactions could also act as the physical crosslinking points in system, thus inhibited the penetration of water into the composites, and shortened the time to the equilibrium swelling, *i. e.* the water resistance of the composites was improved. The well dispersion of n-HA particles in matrix could efficiently exert their reinforcement effect on PVA, thus improved the tensile strength and elongation of the composites at break, *e. g.*, the tensile strength and elongation of the composite with 20 wt% n-HA were 27.7 MPa and 569.7%, respectively increased by 110% and 76% compared with mPVA.

**Keywords** Poly(vinyl alcohol), Nano-hydroxyapatite, Thermal processing, Structure and properties