

文章编号: 1000-3851(2010)03-0061-06

# 纳米 HA/PU 复合材料的力学性能和热性能

刘浩怀<sup>1, 2</sup>, 张利<sup>1</sup>, 李吉东<sup>1</sup>, 黄隽<sup>1</sup>, 王妍琪<sup>1</sup>, 李玉宝<sup>\*1</sup>

(1. 四川大学 纳米生物材料研究中心, 分析测试中心, 成都 610064; 2. 中国测试技术研究院, 成都 610021)

**摘要:** 以 4, 4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)、聚乙二醇、蓖麻油、1, 4-丁二醇和具有生物活性的纳米羟基磷灰石(n-HA)为原料, 采用预聚法制备了纳米羟基磷灰石/聚氨酯(HA/PU)复合材料, 并对其力学性能和热性能进行了研究。结果表明: 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随 n-HA 含量的增加而提高。当 n-HA 的质量百分数为 30% 时, 复合材料的综合力学性能达到最佳, 与纯 PU 相比, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 186% 和 107%。动态力学分析得出复合材料的储能模量随 n-HA 质量百分含量的增加而显著上升。TGA 试验表明 HA/PU 纳米复合材料的热稳定性随 n-HA 的添加得到改善, 而 DSC 分析显示 n-HA 的加入在一定程度上降低了 PU 软段的结晶度。这些结果均表明该 n-HA/PU 是一种有应用前景的组织工程材料。

**关键词:** 聚氨酯; 纳米羟基磷灰石; 复合材料; 力学性能; 热性能

**中图分类号:** 文献标志码: A

## Mechanical and thermal properties of nano-hydroxyapatite/polyurethane composites

LIU Haohuai<sup>1, 2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, LI Jidong<sup>1</sup>, HUANG Di<sup>1</sup>, WANG Yanying<sup>1</sup>, LI Yubao<sup>\*1</sup>

(1. The Research Center for Nano-Biomaterials, Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. National Institute of Measurement and Testing Technology, Chengdu 610021, China)

**Abstract:** Aliphatic polyurethanes based on 4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H<sub>12</sub>MDI), poly(ethylene glycol) (PEG), castor oil(CO), 1, 4-butandiol (BDO) and bioactive nano-hydroxyapatite (n-HA) were selected to prepare a nanocomposite by the prepolymerization method. The mechanical and thermal properties of the nano-composites were investigated. The results show that the tensile strength and broken elongation of the nano-composites are all reinforced with the addition of nano HA particles. When incorporation of 30 wt% n-HA into PU matrix, the tensile strength and broken elongation increase by 186% and 107% compared to those of pure PU, respectively, which reach the maximum values. The storage modulus of the composites increases obviously with the increase of n-HA loading. The nano-composites exhibit improved thermal stability with the incorporation of HA nanoparticles, and the differential scanning calorimetry (DSC) indicates that the incorporation of n-HA can hinder the crystallization process of PU. These results suggest that the n-HA/PU composite might be a prospective material for future applications in tissue engineering.

**Keywords:** polyurethane; nano-hydroxyapatite; composite; mechanical properties; thermal properties

用于骨组织修复或替代的仿生复合材料多年来一直是生物医学工程领域研究的热点问题, 这些材料应具有良好的生物相容性和生物活性, 植入机体后能与组织发生化学键合<sup>[1]</sup>。人体骨、牙等无机组织的主要矿物质成分为羟基磷灰石(HA), 为低结晶度并能被多种离子置换的针状纳米微晶。HA 陶瓷材料植入人体后, 能与骨之间形成键结合, 为骨生长提供一个支架或模板, 具有生物活性<sup>[2]</sup>。聚氨酯(PU)弹性体是由软段和硬段交替组成的高分子

材料, 由于 PU 软、硬链段间的微相分离形态结构和氢键作用, 赋予了 PU 弹性体优异的力学强度、高弹性、耐磨性、生物相容性、可加工性等<sup>[3-4]</sup>, 使其在生物医学上得到广泛应用, 如用作心脏辅助装置、人工血管、假肢、矫形绷带、软骨等<sup>[5-6]</sup>。PU 的设计自由度很大, 可以通过选择不同嵌段和调节软硬段比例, 从而合成出具有不同化学结构、力学性能和热性能的 PU 以满足不同的应用要求<sup>[4]</sup>。为了解决纳米粒子易团聚, 难均匀分

收稿日期: 2009-06-17; 收修改稿日期: 2009-10-28

基金项目: 国家 863 计划重点项目(2007AA03Z328766); 国家 973 项目(2007CB936102)

通讯作者: 李玉宝, 教授, 主要从事生物材料研究 E-mail: nic7504@scu.edu.cn

散于有机基体等难点,本文中选用湿态 n-HA 粒子,制得纳米羟基磷灰石/脂肪族聚氨酯复合材料,并对其力学性能和热性能进行研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 原材料

辛酸亚锡、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯( $H_{12}$ MDI)为北京百灵威化学技术有限公司进口分装。聚乙二醇(PEG,分子量 2000),1,4-丁二醇(BDO)为分析纯,蓖麻油(CO)为化学纯,丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂为分析纯,均为成都科龙化工试剂厂产品。丙酮和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂均用 4 Å 分子筛干燥 48 h 后密封备用。

### 1.2 n-HA 的预处理

由文献[7]方法合成纳米羟基磷灰石(n-HA),离心洗涤至 pH 呈中性,制得 n-HA 原浆液备用。在一定量的 n-HA 浆液中加入 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),搅拌,将温度升至 100℃,水开始被蒸馏出体系,温度初步维持在 100℃。随着水的排出,逐步加入 DMF,当水完全排出后,温度开始上升,将温度维持在 120℃保温 2h,然后将溶液冷却至室温,得到 n-HA 的 DMF 浆料。

### 1.3 n-HA/PU 复合材料的制备

采用预聚法制备 n-HA/PU 复合材料。反应中,—NCO 摩尔数与总的一OH 摩尔数(多元醇和扩链剂)之比为 1.05:1。其中多元醇中 PEG 的羟基摩尔数与 CO 中羟基摩尔数之比为 1:2。首先在装有电动搅拌器、真空接管的三口烧瓶中加入定量的 PEG 和 CO,在 110~120℃真空减压、脱水 1.5~2 h。然后降温至 75℃,在氮气保护下按计量加入  $H_{12}$ MDI 和 0.1% 的辛酸亚锡。恒温反应 3.5 h,使其充分和  $H_{12}$ MDI 反应,此时得到—NCO 封端的预聚体。然后降温至 50℃,加入 10 mL 丙酮将预聚物分散均匀,再滴加计量的扩链剂 BDO。反应 0.5 h 后,按比例加入 n-HA 的 DMF 浆料,同时缓慢加入丙酮溶液,使溶液中 PU 的质量分数维持在 50%,持续搅拌 6 h 后,滴加 1% 去离子水,再搅拌 0.5 h,将溶液倾倒在平板玻璃上,室温静置 24 h,真空 50℃干燥 12 h,取出后在去离子水中浸泡 2 h,烘干后即得 n-HA/PU 复合材料。

## 1.4 测试与表征

### 1.4.1 形貌表征

采用透射电镜(TEM, Tecnai G<sup>2</sup> F20 S-TWIN, FEI Co., USA)观察纳米磷灰石晶体的形貌尺寸及其在 DMF 中的分散情况。采用扫描电镜(SEM, JSM-5900LV, Jeol, Japan)观察复合材料断面微观形貌。

### 1.4.2 静态和动态力学性能测试

采用国标 GB/T 1040-92 在电子万能材料试验机(Shimadzu AG-IC, Japan)上进行静态力学性能测试,拉伸速率为 50 mm/min。动态力学性能测试采用 Q800 型 DMA 分析仪(TA Instrument, USA),测试温度为 -100~100℃,升温速率为 3℃/min,测试频率为 1 Hz。

### 1.4.3 热失重(TGA)分析

取 5 mg 左右试样在 Q600(TA Instrument, USA)热重分析仪上测试,测试温度为 50~550℃,升温速率 10℃/min,载气为氮气,气流速率为 10 mL/min。

### 1.4.4 DSC 测试

用德国 Netzsch 公司的 DSC-204 Phoenix 型差示扫描量热仪对复合材料进行差热分析,升温速率 10℃/min,载气为氮气,气流速率为 10 mL/min,测试范围为 -100~100℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图 1 为 n-HA 晶体分散在 DMF 中的 TEM 图片,可以看出 n-HA 呈纳米级的短棒状晶体,其平均尺寸大约为  $\Phi(10\sim 20)$  nm $\times$ 90 nm,具有较好的分散性。在人体自然骨中,HA 晶体尺寸为  $\Phi(5\sim 20)$  nm $\times$ 60 nm,在牙齿中长达 100 nm 以上,应用于复合材料中的 n-HA 尺寸近似于自然骨磷灰石晶体尺寸。

图 2 所示为 n-HA/PU 复合材料的断面微观形貌,以 n-HA/PU(n-HA=30%,质量分数,下同)为例(图 2(a)),可见 n-HA 晶体均匀分散于有机基体中,二者结合良好。DMF 是一种极性有机溶剂,可以良好地分散极性 n-HA,同时也是 PU 的良溶剂,湿态的 n-HA 与聚合物溶液均匀共混,很大程度上避免了 n-HA 干燥过程中粉体的团聚,为制备

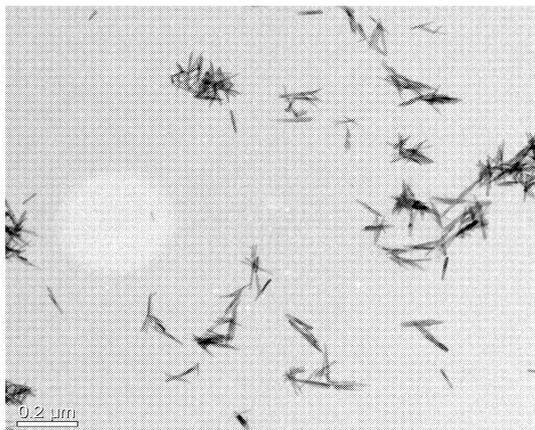
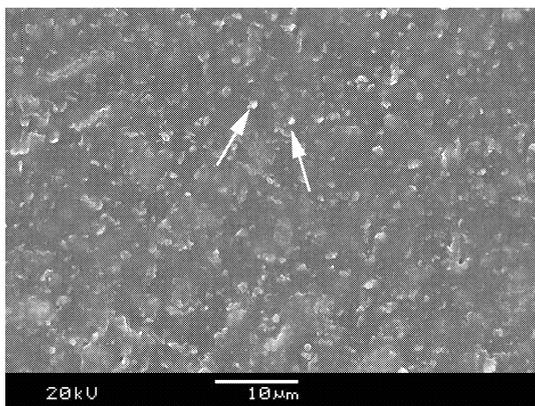
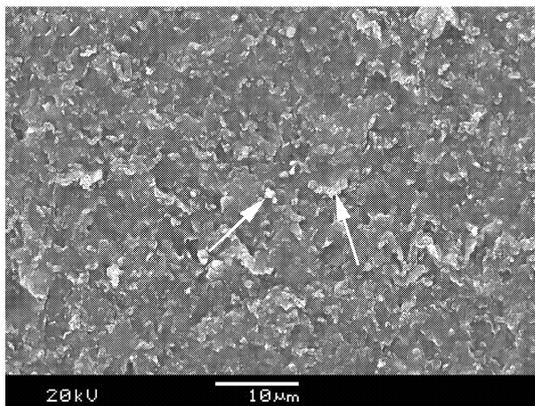


图1 n-HA 晶体的 TEM 图片

Fig.1 TEM micrograph of the n-HA crystals



(a) n-HA=30%



(b) n-HA=40%

图2 复合材料的断面微观形貌(箭头所指为 HA)

Fig.2 SEM photographs of the cross-section of composites(HA is marked by arrows)

高性能的复合材料提供了可能性。当n-HA含量进一步增加(图2(b), n-HA=40%), 部分n-HA在基体中开始团聚, 这说明 n-HA 含量过高时, 不利于其在 PU 基体中的均匀分散。

## 2.2 n-HA 含量对 n-HA/PU 复合材料力学性能的影响

图3是 n-HA 含量对 n-HA/PU 复合材料力学性能的影响。从图中可以看出, 在研究的 n-HA 含量范围内, 随 n-HA 用量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率同步表现出先增后减的趋势; n-HA 质量分数达 30% 时的拉伸强度和断裂伸长率最大, 与纯 PU 相比, 此时拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 186% 和 107%。即使 n-HA 的质量分数达到 40%, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率仍然高于纯 PU。这表明 n-HA 可以同时增强和增韧聚氨酯材料。

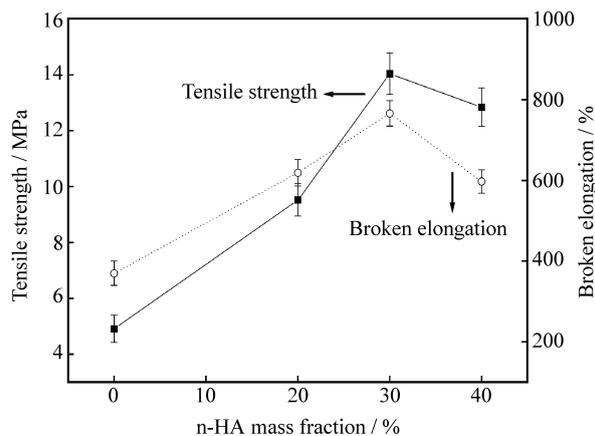


图3 纳米 HA 含量对复合材料力学性能的影响

Fig.3 Effect of n-HA content on the mechanical properties of the composites

复合材料力学性能的提高主要有以下两方面原因: 一方面无机纳米粒子均匀分散在基体中, PU 弹性体为连续相, 无机粒子为分散相。当材料受到外力作用时, 作为分散相的无机粒子能使裂纹改变方向或分叉, 阻止裂纹朝某一个方向发展, 起到吸收能量和分散应力的作用, 从而延缓破坏性裂纹的生长速度, 提高材料的强度。另一方面, 材料强度的提高可以用表面效应来解释<sup>[8]</sup>。由于 n-HA 表面富含羟基, 表面的一OH 能与 PU 的一NCO 等基团发生反应, 形成一种基于共价键和氢键连接的界面层结构<sup>[9]</sup>。界面层中共价键和氢键的连接使 n-HA/PU 的界面粘结强度增强, 改善了纳米颗粒与基体之间的应力传递。很显然, 当其中一根分子链受到应力时, 可以通过交联点将应力分散传递到其他分子链上, 即使结构中某些链发生断裂, 其他的链仍然继续发挥着作用, 这样能量得以有效地传递耗散, 而不至于危及材料整体的强度。因此, 这种界面

层结构的形成有助于复合材料拉伸强度的提高。

适量的 n-HA 能起到均匀分散负荷和增加相间界面结合力的作用,有利于材料力学性能的提高。当其含量进一步提高后,部分 n-HA 在基体中开始团聚,纳米粒子的表面与界面效应减弱,导致强度降低。而且过多的 n-HA 还会破坏 PU 大分子中—HNCO—间的氢键作用,从而使 PU 的强度降低。所以当 n-HA 含量超过 30% 时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈下降趋势。

### 2.3 HA 粒径大小对复合材料力学性能的影响

为了对比 HA 粒径大小对复合材料力学性能的影响,采用纳米 HA(n-HA)和微米 HA(m-HA)分别与 PU 进行复合。实验中 PU 弹性体基质的合成配方与工序固定不变,m-HA 由原 n-HA 浆液在 DLP 离心喷雾干燥机(江苏星轮高速机电设备制造公司)上喷雾干燥制得微米级粉末(由于 n-HA 表面活性高,在空气中干燥时易团聚成微米级粉末,尺寸约为 2~17 μm)。微米 HA 含量对 m-HA/PU 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的影响如图 4 所示。

对比图 3 与图 4 可见,在实验范围内,随着 n-HA 添加量的增加,拉伸强度和断裂伸率先增大后减小,在 n-HA 添加质量分数为 30% 时达到最大值。而 m-HA 则不同,随其添加量的增加,拉伸强度和断裂伸长率一直减小。一般而言,复合材料中无机填料的粒径越小,材料的性能就越好。因为粒子越小,表面积越大,表面能越高,因而活性较高,可以与基体发生更多的物理化学作用,从而

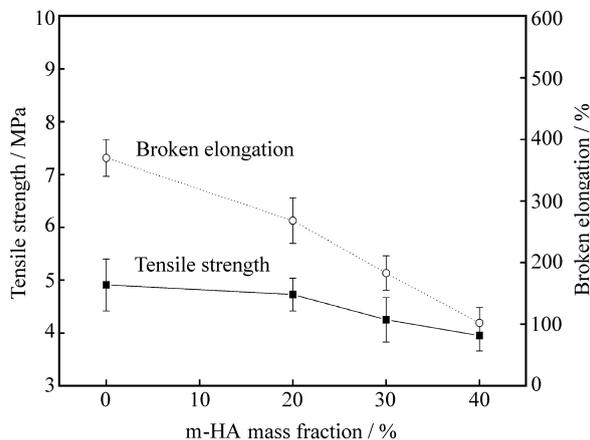


图 4 微米 HA 含量对复合材料力学性能的影响  
Fig. 4 Effect of m-HA content on the mechanical properties of the composites

提高粒子与基体之间的结合能力,使材料力学性能提高<sup>[10]</sup>。而 m-HA 为 n-HA 的团聚体,导致其表面积降低,使其与 PU 基体的相互作用减弱。当材料受到外界拉力所用时,微粒团聚处易产生应力集中,致使材料的拉伸性能降低。故随着 m-HA 添加量的增加,拉伸强度和断裂伸长率呈减小趋势。

### 2.4 n-HA/PU 复合材料的动态力学性能

图 5 为 n-HA/PU 复合材料和纯 PU 的动态力学谱图。由图 5(a) 储能模量与温度的关系曲线可以看出,复合材料的储能模量均高于纯 PU,且随着 n-HA 质量百分含量增大,其储能模量曲线不断向高模量方向移动。这是由于在聚合物中加入 n-HA 后,n-HA 表面的羟基能与 PU 的—NCO 等基团发生反应,增加了两相间界面结合力并促进复合材料体系内网状结构的形成,即增加了体系的微界面结构,基体与填料之间界面结合力增加以及两者界面面积的增大都会使模量增加,且这种作用随填料含量的增加而增大<sup>[1]</sup>。

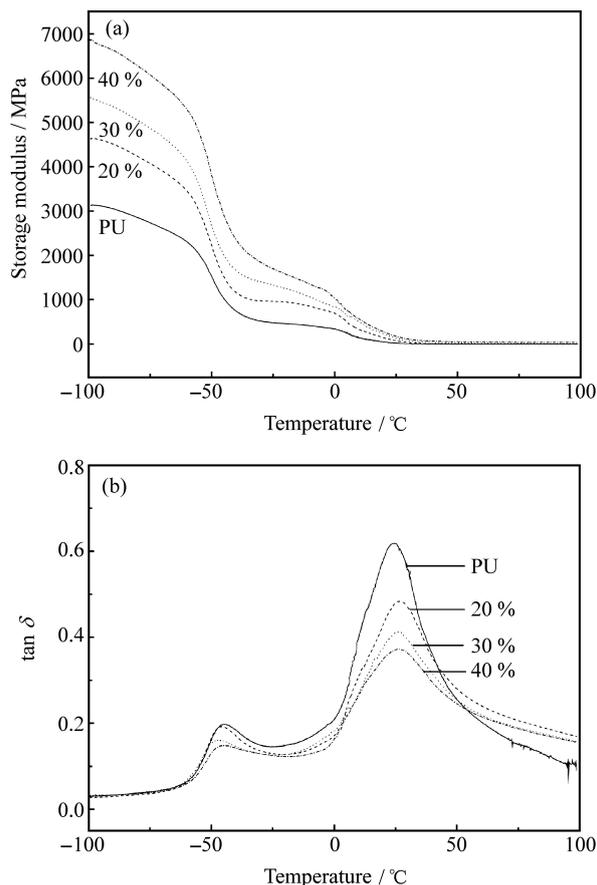


图 5 n-HA/PU 复合材料和纯 PU 的动态力学谱图  
Fig. 5 Dynamic mechanical spectra of n-HA/PU composites and pure PU

图 5(b) 为力学损耗因子与温度关系曲线, 将  $\tan \delta$  峰对应的温度 (玻璃化转变温度,  $T_g$ ) 列于表 1。由表 1 可知, 随着 n-HA 用量增加, 复合材料的玻璃化转变温度逐渐降低, 而 n-HA 含量达到 40% 时略有回升。与纯 PU 相比, n-HA/PU (30%) 复合材料的  $\tan \delta$  峰向低温偏移了 2.6 °C, 可能是 n-HA 处于纳米尺寸, 使得基体中的自由体积增加, 从而使链段可在较低温度下发生运动。

## 2.5 n-HA/PU 复合材料的热性能

对不同 n-HA 含量的复合材料及纯 PU 进行 TGA 测试, 由热失重曲线 (图 6) 得到材料的初始分解温度 ( $T_0$ ), 并列于表 1 中。从图 6 可以看出, 纯 PU 和 PU 复合材料的热分解主要分为 2 个阶段, 分别对应 PU 硬段和软段的分解。在分解初期 (270~350 °C), 分解速率较慢, 此过程主要是 PU 主链上氨基甲酸酯基团的 C—O 键断裂分解生成异氰酸酯和多元醇, 进一步分解为胺类和二氧化碳等气体放出, 造成质量损失。当温度上升到 350 °C 后, 分解速率加快, 失重也增大, 此阶段主要是以残渣形式存留下来的多元醇开始分解放出乙烯、乙烷、甲醛、丙烯、环氧乙烷、丙酮、异丙醇等造成质量的损失<sup>[11]</sup>。

从表 1 中列出的聚氨酯及其复合材料的初始分解温度可以看出, 纯 PU 在 288.5 °C 下开始分解, 而 n-HA/PU (20%)、n-HA/PU (30%)、n-HA/PU (40%) 的开始分解温度分别为 292.3 °C、294.4 °C、297.2 °C。开始分解温度升高说明随着 n-HA 含量的增加, PU 复合材料的热稳定性提高。

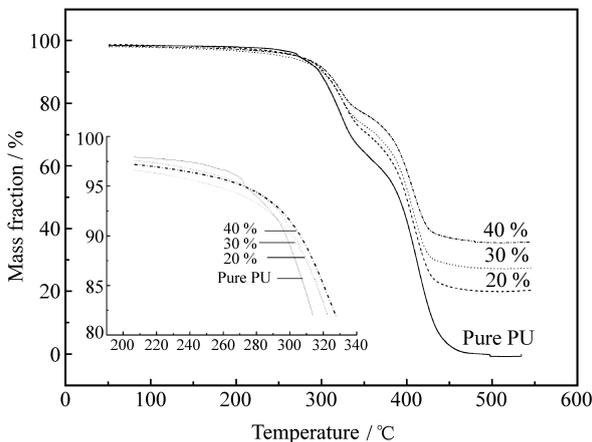


图 6 纯 PU 和不同 n-HA 含量的 HA/PU 复合材料的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of pure PU and n-HA/PU composites with various n-HA mass fractions

这可能归因于 HA 中的部分羟基与—NCO 发生反应, 生成氨基甲酸酯基团, 增强了粒子与基体的界面结合; HA 中未反应的羟基与 PU 基体中的氨基甲酸酯基团形成氢键, 增强了 PU 基体与 HA 之间的相互作用, 从而使热稳定性提高。

表 1 纯 PU 和 HA/PU 复合材料的特性

Table 1 Characteristics of pure PU and HA/PU composites

HA mass fraction/%	$T_g$ /°C <sup>a</sup>	$T_g$ /°C <sup>b</sup>	$T_m$ /°C	$\Delta H$ /(J·g <sup>-1</sup> )	$T_0$ /°C
0	-45.0	-52.9	30.6	22.88	288.5
20	-46.3	-54.0	26.5	13.29	292.3
30	-47.6	-55.4	25.1	9.923	294.4
40	-46.7	-54.8	23.5	6.949	297.2

Note:  $T_g$ : glass transition temperature;  $T_m$ : melting temperature;  $\Delta H$ : the heat of fusion;  $T_0$ : onset temperature; a: from  $\tan \delta$  curves; b: from DSC curves

图 7 是不同 n-HA 含量的复合材料及纯 PU 的 DSC 曲线。其玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和熔融温度 ( $T_m$ ) 列于表 1 中。PU、n-HA/PU (20%)、n-HA/PU (30%)、n-HA/PU (40%) 的玻璃化转变温度分别为 -52.9 °C、-54.0 °C、-55.4 °C、-54.8 °C, 表明在 0~30% 范围内, n-HA 的加入使材料的玻璃化温度下降, 有助于软段运动, n-HA 含量达到 40% 时玻璃化温度略有回升, 这与 DMA 的测试结果是一致的。纯 PU 及复合材料在 -100~100 °C 的升温区间内各自只出现一个吸热转变峰, 为结晶软段的熔融峰, 对应的结晶熔融温度分别为 30.6 °C、26.5 °C、25.1 °C 和 23.5 °C, 呈递减趋势, 其热焓值

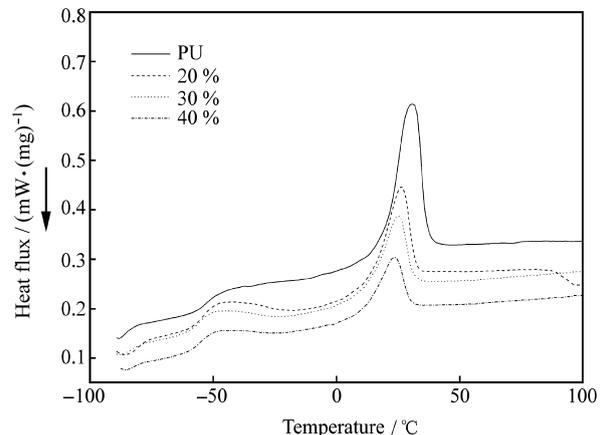


图 7 n-HA/PU 复合材料和纯 PU 的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of n-HA/PU composites and pure PU

( $\Delta H$ )依次为 22.880 J/g、13.200 J/g、9.9230 J/g 和 6.949 J/g, 也呈递减趋势, 这说明 HA 含量的增加在一定程度上降低了聚氨酯大分子之间的相互作用力, 破坏了软段的结晶性。

### 3 结 论

(1) n-HA 的添加同时提高了 PU 材料的拉伸强度和断裂伸长率, 当 n-HA 的质量分数为 30% 时, HA/PU 纳米复合材料的综合力学性能最佳。

(2) 复合材料的储能模量随 n-HA 质量百分含量的增加显著上升, 其热稳定性能也随 n-HA 的添加得到改善。

(3) n-HA 的加入使复合材料的玻璃化温度下降, 且在一定程度上降低了 PU 软段的结晶度。

### 参考文献:

- [1] 张 翔, 李玉宝, 左 奕, 等. 纳米羟基磷灰石增强聚酰胺 66 复合材料动态力学性能分析[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 419-422.  
Zhang Xiang, Li Yubao, Zuo Yi, et al. Dynamic mechanical analysis on nano - hydroxyapatite reinforced polyamide66 composites [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38 (3): 419-422.
- [2] 李世普. 生物医用材料导论[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000: 88-95.
- [3] 傅明源, 孙酣经. 聚氨酯弹性体及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 33-35.
- [4] 刘庆丰, 冯胜山, 褚 衡, 等. 医用可生物降解聚氨酯材料研究及进展[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(8): 66-69.  
Liu Qingfeng, Feng Shengshan, Chu Heng, et al. Research and progress of medical biodegradable polyurethane [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(8): 66-69.
- [5] Kavlock K, Pechar T, Hollinger J, et al. Synthesis and characterization of segmented poly (esterurethane urea) elastomers for bone tissue engineering [J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3(4): 475-484.
- [6] 李保强, 胡巧玲, 方征平, 等. 组织工程用聚氨酯的研究进展 [J]. 高分子通报, 2003(2): 1-7.  
Li Baoqiang, Hu Qiaoling, Fang Zhengping, et al. Progress in polyurethane for tissue engineering [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2003(2): 1-7.
- [7] Li Y B, Wijn J D, Klein C, Meer S, Groot K. Preparation and characterization of nanograde osteoapatite - like rod crystals [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1994, 5(5): 252-255.
- [8] 姚雪丽, 马晓燕, 陈 芳, 等. SiO<sub>2</sub>/氰酸酯纳米复合材料的力学性能和热性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 54-59.  
Yao Xueli, Ma Xiaoyan, Chen Fang, et al. Mechanical and thermal properties of SiO<sub>2</sub>/cyanate ester nano-composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 54-59.
- [9] 徐翔民, 张子东, 李宾杰, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub>/尼龙 66 复合材料的力学性能和热性能[J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 56-61.  
Xu Xiangmin, Zhang Yudong, Li Binjie, et al. Mechanical and thermal properties of nano - SiO<sub>2</sub>/PA66 composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 56-61.
- [10] Jie W, Li Y. Tissue engineering scaffold material of nano - apatite crystals and polyamide composite [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(3): 509-515.
- [11] 江 治, 袁开军, 李疏芬, 等. 聚氨酯的 FTIR 光谱与热分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 624-628.  
Jiang Zhi, Yuan Kaijun, Li Shufen, et al. Study of FTIR spectra and thermal analysis of polyurethane [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(4): 624-628.