复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第5期 10月 2011年
Vol. 28 No. 5 October 2011

文章编号：1000-3851(2011)05-0100-06

羟基磷灰石/液晶复合材料仿生人工骨的制备及性能

沈德勇[1,2]，方立明*[1,2]，陈晓峰[1,2]，黄彩霞[3]，罗小刚[1,2]，晏龙昊[3]

（1. 华南理工大学 生物医学工程研究院，广州 510640；2. 国家人体组织功能重建工程技术研究中心，广州 510640；
3. 华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640）

摘 要： 通过优化的加工条件制备了羟基磷灰石/热致液晶高分子(HA/Vectra A950)复合材料仿生人工骨，研究了HA含量对复合材料显微结构和力学性能的影响，分析了HA与Vectra A950共混后的力学性能以及界面结合问题。研究结果表明：当HA与Vectra A950的质量比小于10∶100时，复合材料呈现明显的皮芯结构，皮层液晶微纤高度取向，HA主要分散在芯部，其模量和强度达到或超过天然骨的力学性能；随着HA含量的增加，皮芯结构逐步减弱并消失，而缺陷显著增加。当HA与Vectra A950的质量比增加到20∶100，复合材料的力学性能、尤其是韧性显著降低，这可能是由于HA颗粒与液晶基体之间的结合较差导致的。为保证复合材料仿生人工骨的生物活性，HA的含量应与天然骨接近。因此，需对HA和Vectra A950的界面进行改性以提高其结合性能。

关键词： 复合材料；液晶高分子；羟基磷灰石；螺杆挤出；力学性能

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and mechanical properties of bone mimicking hydroxyapatite/liquid crystal polymer composite

SHEN Deyong[1,2], FANG Liming*[1,2], CHEN Xiaofeng[1,2], HUANG Caixia[3], LUO Xiaogang[1,2], YAN Longhao[3]

(1. Institute of Biomedical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, Guangzhou 510640, China;
3. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hydroxyapatite/thermotropic liquid crystal polymer (HA/Vectra A950) composites were processed with optimized parameters. When the HA/Vectra A950 mass ratio is less than 10/100, the composite exhibits a core-shell structure. The HA particles are mainly dispersed in the core part, while the skin layer is composed of highly oriented Vectra A950 microfibrils. The tensile modulus and strength of the composite are comparable or even higher than those of natural bone. With the increase of HA content, the core-shell structure disappears gradually, but the defects increase. With the increase of HA/Vectra A950 mass ratio to 20/100, the composite mechanical properties, fracture strain in particular, significantly decrease. This is attributed to the interface adhesion between HA particles and Vectra A950 matrix is poor. To ensure the bioactivity, HA content of the bone mimicking composite needs to be close to that of natural bone. Therefore, the interface of HA/Vectra A950 needs to be modified to improve their adhesion.

Keywords: composite; liquid crystal polymer; hydroxyapatite; screw extrusion; mechanical property

天然骨主要由羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)和胶原(Collagen)组成。在纳米尺度，片状纳米羟基磷灰石晶体嵌入高度取向的胶原蛋白纤维束中，形成复杂的多级结构，赋予天然骨卓越的生物和力学性能。Bonfield等人于1980年提出了仿生骨概念，即无机生物陶瓷增强有机高分子复合材

收到初稿日期： 2010-09-19；**收到修改稿日期：** 2011-03-03；**网络出版时间：** 2011-05-13 10:12:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110513.1012.004.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110513.1012.004
基金项目： 国家自然科学基金重点项目(50830101)；国家自然科学基金面上项目(51072055)；教育部高校博士点基金项目(200805611030)；广东高校优秀青年创新人才培育项目(N909024a)
通讯作者： 方立明，博士，讲师，主要从事生物医学材料研究 E-mail：lmfang@scut.edu.cn

料[1]。此后，仿生人工骨成为生物材料领域的热点研究方向之一。目前已有多种无机/有机复合材料仿生人工骨的报道，但因其力学性能不如天然骨，尚无一种无机/有机复合材料体系可作为承重骨替换材料[2-4]。分析发现，现有仿生人工骨复合材料虽然组成上与天然骨类似，但在显微结构上相差较大。因此，要使人工骨的性能达到或接近天然骨的水平[5]，除了组成仿生外，还必须进行结构仿生，而后者的核心是制备高度取向的高模、高强有机基体，液晶高分子具有这方面的优异性能。

液晶高分子(Liquid crystalline polymer，LCP)具有高强度、高模量、自增强和易加工等优异性能，是理想的复合材料基体之一。研究表明，液晶态普遍存在于生物体内。例如，生命体内的胶原含量通常在形成溶致液晶的临界浓度之上，可以通过自组装而呈现液晶态。LCP 在生物学上的应用引起了人们的关注，但其用于生物材料的研究却不足 10 年，尚未引起足够重视。Kettunen J 等[6-8]研究了碳纤维增强液晶高分子复合材料仿生人工骨，该材料的力学性能稍高于天然密质骨，但因为碳纤维和液晶高分子均无生物活性，植入体内后需要长时间才能形成较好的组织/材料界面。因此，选用 HA 作为填充材料，不但可以提高聚合物的力学性能，而且能改善复合材料的骨结合性能[9-10]。

本文作者提出 HA/Vectra A950 复合材料仿生人工骨体系，确定了最佳加工工艺条件，研究了 HA 含量对复合材料显微结构和力学性能的影响，分析了 HA 与 Vectra A950 共混后的力学性能以及它们之间的界面结合问题，探索了 HA/Vectra A950 复合材料作为承重用仿生人工骨的可行性，为后续研究提供基础。

1 实 验

1.1 原 料

实验选用热致液晶高分子 Vectra A950(Ticona，US)，为对羟基苯甲酸和 2-羟基-6-萘甲酸的无规共聚物(化学结构式如图 1 所示)，其玻璃化转变温度和液晶转变温度分别为 105 ℃和 282 ℃[11]。羟基磷灰石为本实验室采用沉淀法合成，其红外光谱(VERTEX 70，BRUKER OPTICS)如图 2 所示。其中 960 cm^{-1}、603 cm^{-1}和 563 cm^{-1}双峰为 P—O 伸缩振动，1046 cm^{-1}为 P—O 弯曲振动，1092 cm^{-1}为 P═O 的特征峰。由激光粒度仪(MASTERSIZER 2000，Malvern，UK)分析测得 HA 颗粒的粒径 $d(0.5)$为 2.5 μm。

1.2 原材料处理的工艺条件

由于 Vectra A950 为聚酯类，加工时极易受水分影响，且 HA 具有易吸水性，故使用前均先在 120 ℃真空干燥 8 h 除去自由水，然后在 150 ℃真空干燥 4 h 除去结合水，从而减少 Vectra A950 由于水分子存在发生分解。加工设备为微量共混挤出机(Minilab，Thermo Fisher Scientific)和微量注射成型仪(MiniJet，Thermo Fisher Scientific)。熔融挤出加工时考虑了 4 个主要因素：料筒温度(A)、螺杆转速(B)、反应时间(C)及模具温度(D)，各分为 3 个水平。其中加工温度(℃)：$A1=290$，$A2=295$，$A3=300$；螺杆转速(r/min)：$B1=60$，$B2=80$，$B3=100$；反应时间(min)：$C1=5$，$C2=6$，$C3=7$；模具温度(℃)：$D1=60$，$D2=70$，$D3=80$。样条注塑成型时的工艺参数为：注塑压力 60 MPa，保压压力 30 MPa，保压时间 15 s。得到优化的加工条件后，再利用该参数加工 HA/Vectra A950 复合材料。对于 HA 和 Vectra A950 的质量比，共分为以下 5 组：0∶100，5∶100，10∶100，15∶100 和 20∶100。

1.3 表征测试分析

采用 X 射线衍射仪(X'Pert PRO，荷兰 PANalytical)分析复合材料的物相结构，CuK_α 源，扫描角度 2θ 为 10°～55°；利用扫描电子显微镜(SEM，荷兰 FEI-nano 430)进行表面形貌观察，取拉伸测试后的样条断面和样条表皮，经真空喷金处理；采用微机控制电子万能试验机(深圳新三思材料检测有

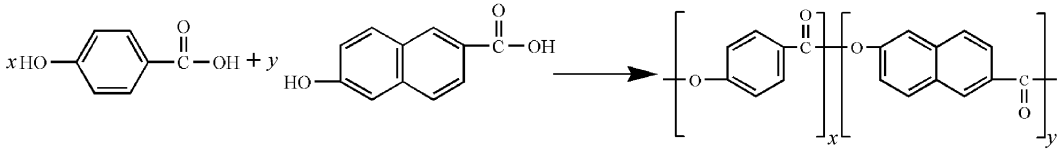

图 1 Vectra A950 的化学结构示意图(x∶y=73∶27)

Fig. 1 Chemical structure of Vectra A950 (x∶y=73∶27)

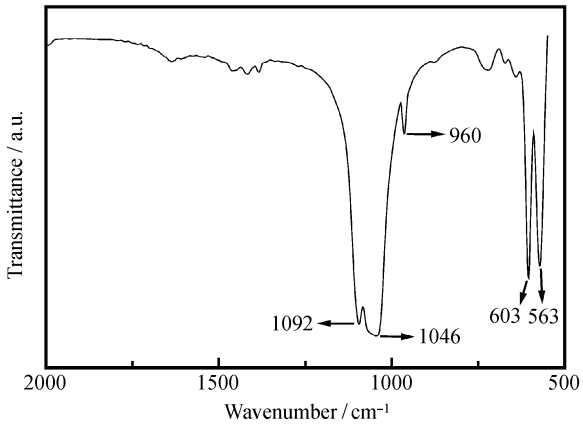

图 2　HA 的傅里叶红外光谱图

Fig. 2　FTIR spectrum of HA powder

限公司)进行力学性能测试，拉伸试验应变测量采用电阻应变片(浙江黄岩双立工程传感器厂)。根据 ASTM D638 标准制样，拉伸速率为 0.5 mm/min。每种组分比例的样条共测试 6 个。

2　结果与讨论

2.1　Vectra A950 加工条件优化

表 1 为根据四因素三水平设计的正交实验设计表。通过比较不同条件下加工的液晶高分子样条的拉伸强度和弹性模量，得到优化的加工条件。SPSS 13.0 软件(Statistical product and service solutions)分析发现：根据拉伸强度数据分析得出的最优条件组合是 *A*2*B*2*C*3*D*3，即料筒温度 295 ℃，螺杆转速 80 r/min，加工时间 7 min，模具温度 80 ℃；根据弹性模量数据分析得出的最优条件组合是 *A*3*B*3*C*3*D*3，即料筒温度 300 ℃，螺杆转速 100 r/min，加工时间 7 min，模具温度 80 ℃。因为加工温度越高，Vectra A950 越容易产生降解，所以选取 295 ℃较为适宜。转速较快产生较大的剪切力，从而有利于固体颗粒在共混过程中的分散，故选取螺杆转速为 100 r/min。因此，选取最优加工条件为 *A*2*B*3*C*3*D*3，即料筒温度 295 ℃，螺杆转速 100 r/min，加工时间 7 min，模具温度 80 ℃。

对通过优化后的加工条件制备的液晶高分子样条进行拉伸试验，结果(表 2)显示力学性能比优化之前(表 1)有所提高，进一步验证了优化结果的合理性。因此，以此优化条件作为后续 HA/Vectra A950 复合材料的加工条件。

2.2　HA/Vectra A950 复合材料的加工流变曲线

图 3 为 HA/Vectra A950 复合材料在双螺杆挤出机中熔融共混时双螺杆扭矩随时间的变化。双螺杆扭矩是由液晶高分子熔体与挤出机内壁和螺杆之间的剪切力引起的，扭矩的大小反映了熔体的流动性。扭矩越大，剪切越强，有助于打破 HA 的团聚，使 HA 在液晶中分散均匀。但剪切力太高，也可能导致液晶高分子降解。曲线上的第一个高峰是由于人工挤入原料所产生的。当加工时间为 2 min 时，每组试样基本达到扭矩动态平衡；加工时间 7 min 之后，由于加工材料不断被挤出，扭矩逐渐降低。纯 Vectra A950 的动态扭矩平衡值是 0.28 Nm±0.01 Nm。随着 HA 含量的增加，熔融共混后扭矩逐渐降低。当 HA 与 Vectra A950 质量比为 20∶100 时，其动态扭矩平衡值为 0.24 Nm±0.01 Nm。这是因为扭矩主要是由液晶引起的，随着 HA 含量的增加，液晶含量减少，因此平衡扭矩降低。

2.3　HA/Vectra A950 复合材料的成分物相分析

图 4 为 HA/Vectra A950 复合材料随 HA 含量变化的 X 射线衍射(XRD)谱图。纯 Vectra A950 的 XRD 分析显示，在 $2\theta=19.6°$处有个最强峰，这

表 1　正交设计表及不同条件下加工的 Vectra A950 样条的力学性能实验结果

Table 1　Tensile properties of Vectra A950 specimens processed under different conditions

No.	Barrel temperature *A*/℃	Rotate speed *B*/(r·min^{-1})	Process time *C*/min	Mold temperature *D*/℃	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa
1	290	60	5	60	153±4	7.4±0.5
2	290	80	6	70	158±5	7.7±0.7
3	290	100	7	80	167±7	9.2±0.3
4	295	60	6	80	165±2	7.3±0.7
5	295	80	7	60	164±8	8.1±0.5
6	295	100	5	70	158±9	9.5±0.3
7	300	60	7	70	157±7	8.7±0.5
8	300	80	5	80	159±6	9.2±0.2
9	300	100	6	60	151±8	8.3±0.8

表 2　优化条件下加工的 Vectra A950 样条的力学性能

Table 2　Tensile properties of Vectra A950 specimen processed under the optimized condition

Sample	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation at break/%
Vectra A950	171±5	10.6±1.3	7.3±0.3

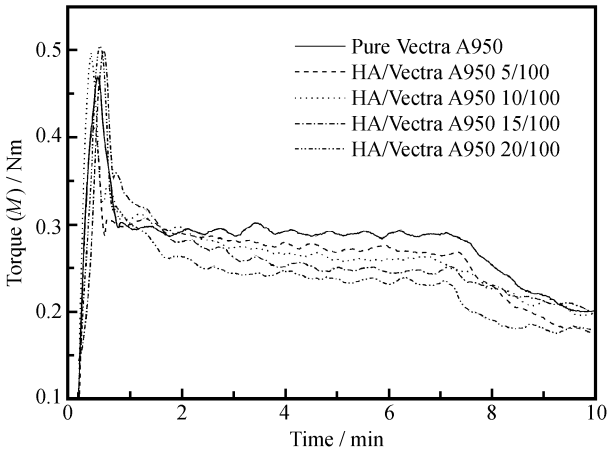

图 3　HA/Vectra A950 复合材料的加工时间-扭矩曲线

Fig. 3　Time evolution of torque during twin-screw extrusion of HA/Vectra A950 composites with different mass ratios of HA/Vectra A950

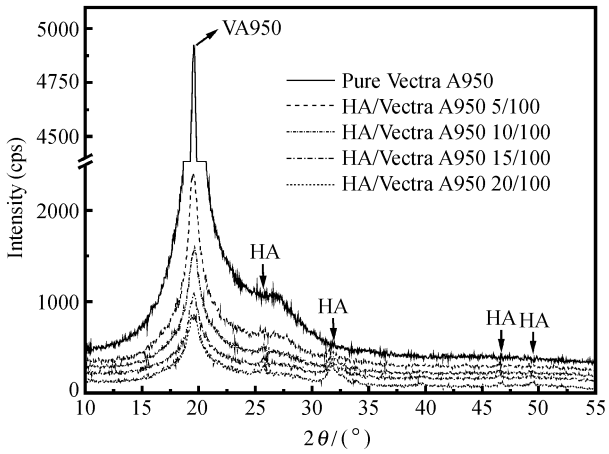

图 4　不同质量比的 HA/Vectra A950 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of HA/Vectra A950 composites with different mass ratios of HA/Vectra A950

个结果与 Wang Y L 等[12]的 XRD 谱图相似。随着 HA 含量的逐渐升高，在 2θ 为 25.7°、31.7°、46.5°、49.3°处出现了 HA 的特征衍射峰，且其强度不断增强；而 Vectra A950 的特征峰强度则不断降低。

2.4　HA/Vectra A950 复合材料的显微结构分析

图 5(a)为 HA/Vectra A950 复合材料拉伸样条的表皮层，由图中可以观察到皮层富集热致液晶聚合物的取向微纤。推测是由于模具的温度(80 ℃)明显比注塑机中的熔体温度(295 ℃)低，靠近模具的液晶聚合物由于模具的冷却作用使分子链运动迟缓，而分子链的另一端在注塑压力和流动场下继续运动，所以表皮层易于沿力场方向取向成纤，并在冷却时保留其取向[13]。图 5(b)为芯部的形貌结构图，直观地显示了 Vectra A950 和 HA 的共混情况。HA 颗粒分散嵌入 Vectra A950 基体中，但两者之间没有明显的结合作用，只存在机械接触和包裹。由皮层(图 5(a))至芯层(图 5(b))，液晶聚合物取向程度递减，且 Vectra A950 含量降低。这是液晶聚合物共混物流动成型后所具有的典型结构特点，与程兴国等[14]报道的结果类似。

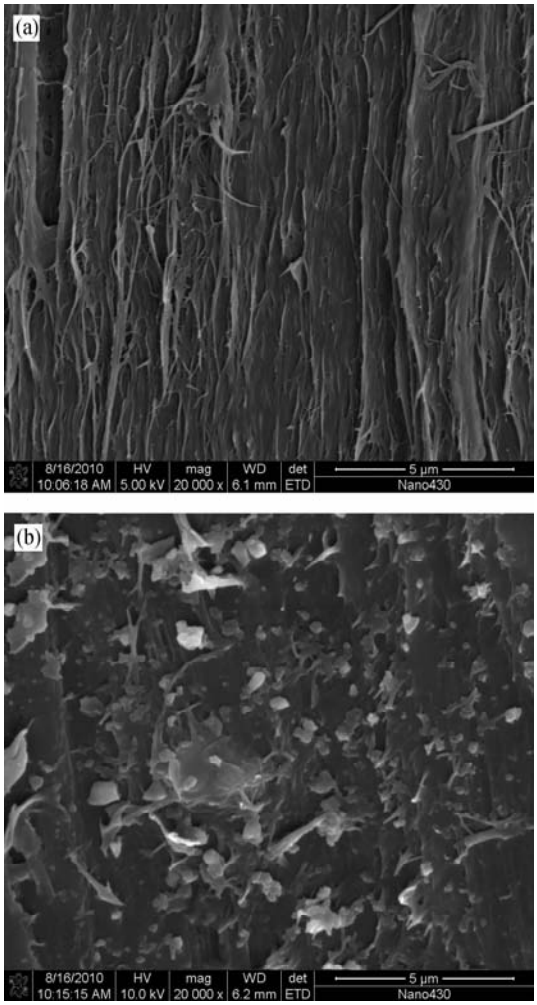

图 5　质量比为 5/100 的 HA/Vectra A950 复合材料的表皮(a)和芯层(b)的 SEM 照片

Fig. 5　SEM micrographs of HA/Vectra A950 composite with mass ratio of 5/100 ((a) Skin layer; (b) Core part)

2.5　HA/Vectra A950 复合材料的力学性能

图 6 为 HA/Vectra A950 复合材料的力学性能随 HA/Vectra A950 质量比变化的曲线。在 HA 含量较低时，复合材料的弹性模量有略微的升高，这是由于 HA 的刚性较大。随着 HA 含量的继续升高，复合材料的弹性模量先平稳，随后快速下降，当 HA 与 Vectra A950 质量比为 20∶100 时，弹性模量下降了 30%。拉伸断口形貌的扫描电镜照片(图 7(a))说明，当 HA 与 Vectra A950 的质量比达到 20∶100 时，皮芯结构消失。随着 HA 含量的增加，HA 颗粒与 Vectra A950 基体之间的界面增加，而两者之间没有化学结合作用，因此拉伸时某些颗粒较大的 HA 从基体中直接剥落，留下大量微孔形成脆性断裂的平整表面(图 7(a)中 1)，而部分颗粒较小的 HA 则被 Vectra A950 微纤包裹，形成凹凸不平的表面(图 7(b))。此外，HA 颗粒的增加也导致了一些缺陷(例如气孔，见图 7(a)中 2 处表面光滑的大孔)的生成。这些因素使得复合材料的韧性显著降低，测得的其他力学性能值也降低(如表 3 所示)。因此，需对 HA 颗粒进行一定的改性，增强其与 Vectra A950 基体的界面结合力。

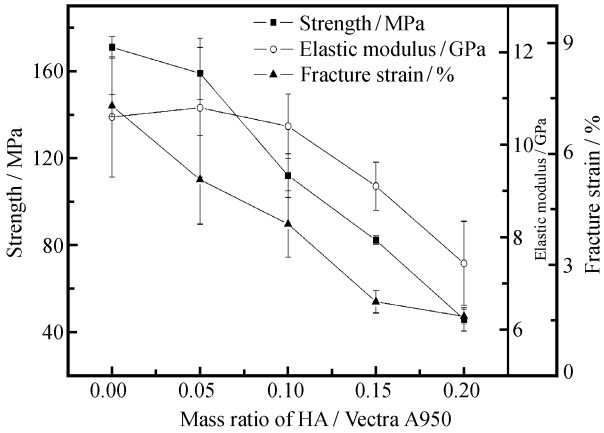

图 6　HA/Vectra A950 复合材料的力学性能与 HA/Vectra A950 质量比的关系

Fig. 6　Relationship between mechanical properties and HA/Vectra A950 mass ratio of composites

表 3　不同 HA/Vectra A950 质量比的复合材料力学性能

Table 3　Mechanical properties of HA/Vectra A950 composites with different mass ratios

Mass ratio of HA/Vectra A950	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation at break/%
0/100	171±5	10.6±1.3	7.3±0.3
5/100	159±12	10.8±1.5	5.3±1.2
10/100	112±10	10.4±0.7	4.1±0.9
15/100	82±2	9.1±0.5	2.0±0.3
20/100	46±5	7.4±0.9	1.6±0.2

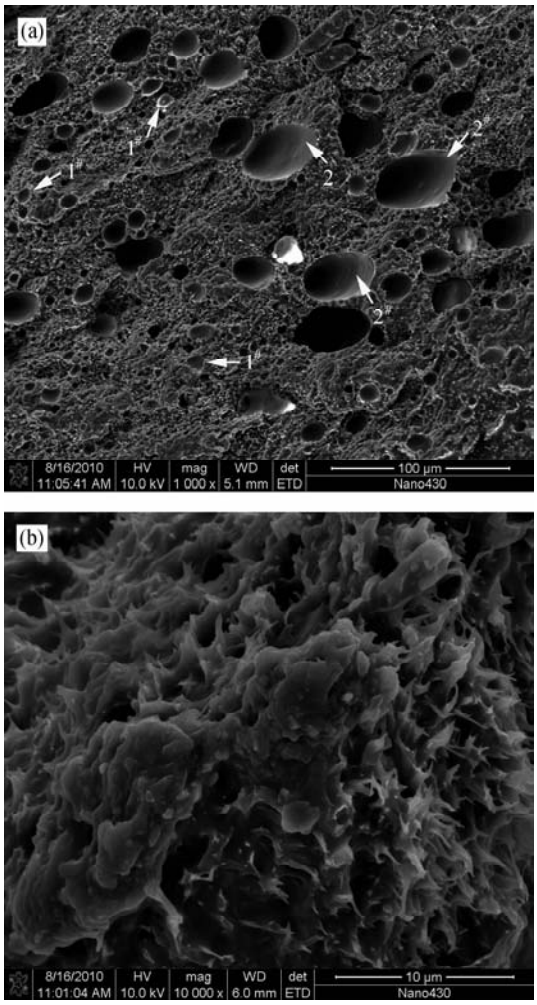

图 7　质量比为 20/100 的 HA/Vectra A950 复合材料的拉伸试样断面 SEM 照片(1：HA 剥落留下微孔；2：气孔光滑表面)

Fig. 7　SEM micrographs on fracture surface of the HA/Vectra A950 composite of mass ratio 20/100 (1: Pores caused by spalling of HA; 2: The smooth surface of stomata)

3　结　论

(1) HA/Vectra A950 复合材料最优加工条件为：料筒温度 295 ℃，螺杆转速 100 r/min，加工时间 7 min，模具温度 80 ℃。

(2) HA 和 Vectra A950 质量比低于 20∶100 时，HA/Vectra A950 复合材料具有与天然骨的密质骨和松质骨相似的皮芯结构。随着 HA 含量的继续增加，皮芯结构消失。

(3) HA 和 Vectra A950 之间的结合力较差，当 HA/Vectra A950 质量比为 20∶100 时，其力学

性能，尤其是韧性显著降低。

（4）当 HA 和 Vectra A950 质量比为 10∶100 时，HA/Vectra A950 复合材料的拉伸强度达到或超过密质骨的强度（50～150 MPa），拉伸模量也达到了密质骨的水平（7～31 GPa），说明 HA/Vectra A950 复合材料仿生人工骨有作为承重骨的潜力。

参考文献：

[1] Bonfield W，Grynpas M，Tully A，et al. Hydroxyapatite reinforced polyethylene——A mechanically compatible implant material for bone replacement [J]. Biomaterials，1981，2(3)：185-186.

[2] 张　斌，朱　武，黄苏萍，等. 偶联改性纳米 HAP/HDPE 挤出复合生物材料的力学性能和微观结构 [J]. 功能材料，2007，38(11)：1912-1915.
Zhang Bin，Zhu Wu，Huang Suping，et al. Mechanical properties and microstructure of nano HAP/HDPE extrusion biocomposite modified by silane-coupling agents [J]. Journal of Functional Materials，2007，38(11)：1912-1915.

[3] 罗庆平，刘桂香，杨世源，等. 磷酸单酯偶联剂改性羟基磷灰石/高密度聚乙烯复合人工骨材料的制备和性能 [J]. 复合材料学报，2006，23(1)：80-84.
Luo Qingping，Liu Guixiang，Yang Shiyuan，et al. Preparation and properties of modified hydroxyapatites/highdensity polyethylene artificial bone composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(1)：80-84.

[4] Fang L M，Leng Y，Gao P. Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites [J]. Biomaterials，2006，27(20)：3701-3707.

[5] Ramakrishna S，Huang Z M，Kumar G V，et al. An introduction to biocomposites [M]// Series on Biomaterial and Bioengineering. London：Imperial College Press，2004：4-9.

[6] Kettunen J，Mäkelä A，Miettinen H，et al. The effect of an intramedullary carbon - fiber - reinforced liquid crystalline polymer implant on bone：An experimental study on rabbits [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A，1998，42(3)：407-411.

[7] Kettunen J，Mäkelä A，Miettinen H，et al. Mechanical properties and strength retention of carbon fibre - reinforced liquid crystalline polymer (LCP/CF) composite：An experimental study on rabbits [J]. Biomaterials，1998，19(14)：1219-1228.

[8] Kettunen J，Mäkelä A，Miettinen H，et al. The fixation properties of carbon fiber-reinforced liquid crystalline polymer implant in bone：An experimental study in rabbits [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A，2001，56(1)：137-143.

[9] Liu Q，de Wijn J R，van Blitterswijk C A. Composite biomaterials with chemical bonding between hydroxyapatite filler particles and PEG/PBT copolymer matrix [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A，1998，40(3)：490-497.

[10] Liu Q，de Wijn J R，Bakker D，et al. Polyacids as bonding agents in hydroxyapatite polyester - ether (polyactive TM 30/70) composites [J]. Journal of Materials Science：Materials in Medicine，1998，9(1)：23-30.

[11] Nayak G C，Rajasekar R，Das C K. Effect of SiC coated MWCNTs on the thermal and mechanical properties of PEI/LCP blend [J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2010，41(11)：1662-1667.

[12] Wang Y L，Yue C，Tam K，et al. Relationship between processing，microstructure and mechanical properties of injection molded thermotropic LCP [J]. Journal of Applied Polymer Science，2003，88(7)：1713-1718.

[13] Capaccioa G，Ward I M. Effect of molecular weight on the morphology and drawing behaviour of melt crystallized linear polyethylene [J]. Polymer，1975，16(4)：239-243.

[14] 程兴国，王　进，袁明君，等. 超临界流体技术制备一种具仿生结构的微孔复合材料 [J]. 科学通报，2001，46(1)：17-19.
Cheng Xingguo，Wang Jin，Yuan Mingjun，et al. Preparation of microcellular composites with biomimetic structure via supercritical fluid technology [J]. Chinese Science Bulletin，2001，46(1)：17-19.