复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0068-06

表面改性对 C_f/HA－PMMA 混杂生物复合材料的结构及性能的影响

曾丽平[1]，曹丽云*[1]，黄剑锋[1]，郭 申[2]

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院，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相结合的方法，制备了短切碳纤维(C_f)增强纳米羟基磷灰石(HA)-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)生物复合材料。重点研究了短切碳纤维和纳米 HA 粒子表面改性前后对 C_f/HA－PMMA 复合材料微观结构和力学性能的影响。采用 XRD、FTIR、XPS 和 SEM 等对纳米 HA 粒子、碳纤维和复合材料的组成结构及断面的微观形貌等进行测试和表征，使用万能材料试验机测试其弯曲、压缩性能。结果表明：经表面氧化的碳纤维和用卵磷脂改性后的纳米 HA 与 PMMA 基体的界面结合性明显得到改善；采用卵磷脂表面改性后的纳米 HA 及表面预氧化后的碳纤维制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲性能得到显著提高，与采用未表面改性纳米 HA 和未表面氧化碳纤维所制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料相比，弯曲、压缩强度和弹性模量分别提高 1.6 倍、2 倍和 4.3 倍。

关键词： 表面改性；聚甲基丙烯酸甲酯；生物复合材料；微观结构；力学性能

中图分类号： TB332；TQ327.3 **文献标志码：** A

Influence of surface modification on microstructure and properties of C_f/HA－PMMA hybrid bio-composites

ZENG Liping[1], CAO Liyun*[1], HUANG Jianfeng[1], GUO Shen[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Polyester Films Research and Development Center, Fuwei Films Co. Ltd, Weifang 261061, China)

Abstract: Short carbon fiber (C_f) reinforced nano-hydroxyapatite (HA)-poly (methyl methacrylate) (PMMA) hybrid bio-composites were prepared by an in-situ processing and solution co-mixing process. The influences of surface modification of carbon fibers and nano-HA on the microstructures and mechanical properties of the C_f/HA-PMMA composites were investigated. The structures and fracture surface morphologies of nano-HA, carbon fiber and the composites were characterized by XRD, FTIR, XPS and SEM analyses. The flexural and compressive properties of the C_f/HA-PMMA composites were tested by a universal testing machine. The results show that the interfacial combination between the surface modified-HA particles by lecithin or pre-oxidized carbon fibers by nitric acid and PMMA matrix is evidently improved. Flexural properties of as-prepared C_f/HA-PMMA composites with the surface modification of HA particles and carbon fiber are obviously increased. Compared with the C_f/HA-PMMA composites using unmodified-HA particles and untreated-carbon fiber, the flexural strength, compressive strength and elastic modulus of modified composites increase 1.6 times, 2 times and 4.3 times, respectively.

Keywords: surface modification; poly (methyl methacrylate) (PMMA); bio-composites; microstructure; mechanical properties

在生物医药领域，纤维增强树脂基复合材料(FRC)是一种新型的修复材料，纤维具有高强度、高弹性模量的特点，分散在树脂基体中作为增强结构，提高了树脂的强度和韧性[1-2]。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

收稿日期： 2008-09-18；**收修改稿日期：** 2008-12-29

基金项目： 陕西省教育厅自然科学专项基金(08JK220)；陕西科技大学博士科研基金(BS08－09)；教育部新世纪优秀人才支持计划基金(NECT－06－0893)资助课题

通讯作者： 曹丽云，博士，副教授，硕士生导师，主要研究方向为生物复合材料 E-mail：caoliyun@sust.edu.cn

易形成纤维组织[3-4]。基于此，将具有良好生物相容性和骨传导性的纳米羟基磷灰石(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。但 HA 与有机高聚物的界面性质不同、相容性差，在有机高聚物基料中难以均匀分散[5-6]。采用具有双性(亲水和疏水)基团的偶联剂在聚合物和 HA 之间形成“分子桥”以改善 HA/高聚物两相的界面结合性和分散性成为制备性能优异的骨修复复合人工骨材料的关键[7-10]。本文中选用卵磷脂偶联剂对 HA 进行表面预处理，浓硝酸对碳纤维进行表面氧化改性后，采用原位合成和溶液共混相结合的方法，将改性后的 HA 及预氧化后的短切碳纤维(C_f)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)进行复合制备了 C_f/HA－PMMA 复合人工骨材料。重点研究了短切碳纤维和纳米 HA 经表面改性前后与 PMMA 基体结合的界面微观结构及对 C_f/HA－PMMA 复合材料弯曲和压缩性能的影响。

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[11])，研磨过筛，用一定量的卵磷脂偶联剂处理后加入氯仿溶液中，超声分散 30 min 形成 HA 的悬浊液备用。丙烯腈基短切碳纤维(平均直径 7 μm、平均长度 3 mm)在浓硝酸中 70℃下回流氧化 6 h，用去离子水洗涤数次，110℃干燥 12 h 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 50 min 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℃、10 MPa 下固化成型。所得试样经打磨、抛光后，进行性能测试。试验所用材料的含量如下表 1 所示。

表 1　实验所用材料的含量

Table 1　The materials contents in the experiment

MMA/g	BPO/MMA/(g·g^{-1})	C_f/MMA/(g·g^{-1})	HA/MMA/(g·g^{-1})	Lecithin/HA/(g·g^{-1})
30	1.6/100	4/100	8/100	1/8

1.2 分析表征

利用日本 D/max2200PC X 射线衍射分析仪对 HA 的晶相结构进行分析。采用德国 VECTOR－22 傅里叶红外光谱仪测试碳纤维和 HA 表面改性前后的官能团。使用日本 JSM－6460 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样断面形貌。借用英国 VG 的 ESCALAB－MK－Ⅱ多功能电子能谱仪对碳纤维表面改性前后的表面化学环境进行 XPS 分析(Al 靶，真空度为 3×10^{-6} Pa，X 射线束流为 20 μA)。使用台湾 PT－1036PC 型万能材料试验机测定试样的弯曲性能(参照 GB/T 1449－2005 标准，三点弯曲法测试，试样跨距 34 mm，加载速度 5 mm/min)和压缩性能(参照 GB/T 1448－2005 标准，加压速度 2 mm/min)。

2 结果分析与讨论

图 1 是采用声化学法制备的纳米 HA 的 XRD 谱图。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 9 nm。

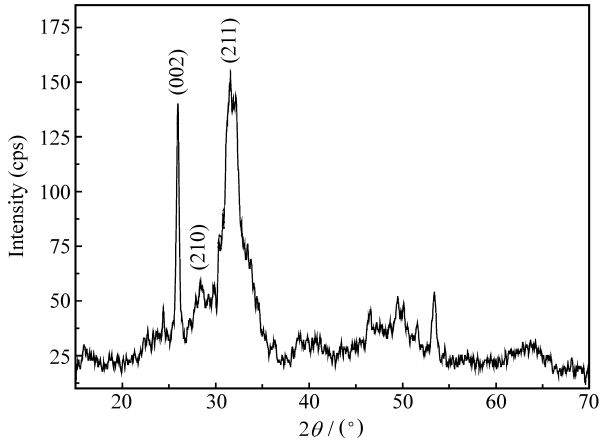


图 1　采用声化学法制备的纳米 HA 的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD pattern of the prepared nano-HA by a sonochemical process

图 2 是未改性的 HA 纳米粒子(a)和经卵磷脂改性的 HA 纳米粒子(b)的傅里叶红外吸收谱图。其中 3421 cm^{-1}的吸收峰是来自 HA 中 OH^- 的伸缩振动吸收，相应的变形振动吸收出现在 601 cm^{-1}处。1114 cm^{-1}和 1034 cm^{-1}的吸收是纳米 HA 中 PO_4^{3-} 的 P—O 键的伸缩振动吸收，而 592 cm^{-1}处的吸收则是与 P—O 键的弯曲振动有关。从卵磷脂改性的纳米 HA 的 FTIR 图谱(图 2(b))可见，1680、1450 及 2924 cm^{-1}处出现了明显的卵磷脂的 C═O，P═O 和—CH_2—特征吸收峰，说明 HA

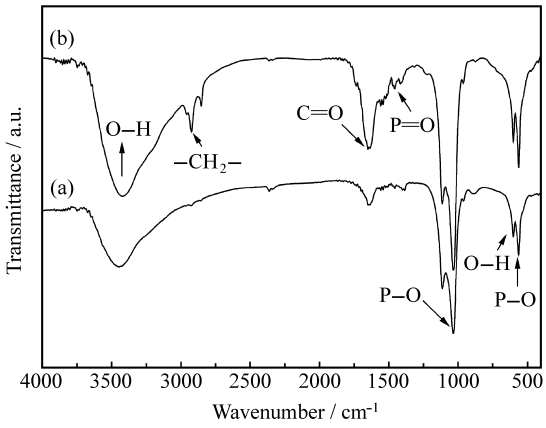


图 2　未表面改性 HA(a)和经卵磷脂改性 HA(b)的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectra of unmodified HA particles (a) and lecithin-modified HA particles (b)

晶体表面包裹着卵磷脂，而且 3421 cm^{-1}处的 OH^- 吸收峰增强，说明卵磷脂和 HA 之间存在很强的氢键键合作用，这对提高 HA 与基体 PMMA 的界面结合是十分有利的。

图 3 是复合材料断面基体部分的 SEM 照片，经 EDS 分析图中的白色颗粒为 HA。从图 3 中可以看出，未经卵磷脂改性的试样断面呈异相突起，有部分 HA 颗粒出现脱落、团聚现象。经卵磷脂改性后的纳米 HA 粒子与 PMMA 基体的界面结合良好，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。卵磷脂含有甘油、不饱和脂肪酸、磷酸及胆碱等基团，这些基团可以和 HA 的羟基以及 MMA 的不饱和双键及酯键发生酯交换、缩聚或加成等聚合反应，促使两相界面交联，从而可通过改善复合材料内部的界面结合来改善复合材料的力学性能。

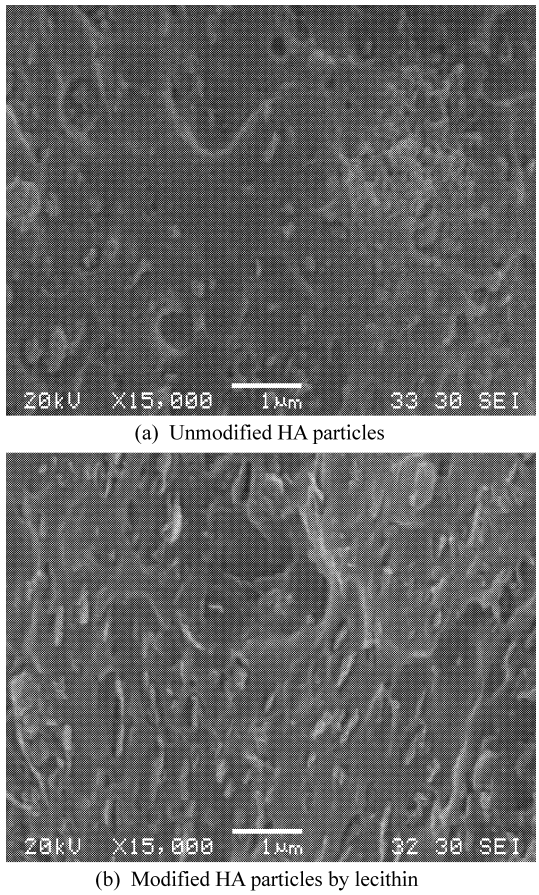
碳纤维经浓硝酸表面氧化处理后，其表面元素半定量分析结果如表 2 所示。

表 2　XPS 的半定量分析结果

Table 2　Half-quantificational analytic result with XPS

	C_{1s}	O_{1s}	N_{1s}	O_{1s}/C_{1s}	N_{1s}/C_{1s}
Unmodified fibers	93.44	5.43	1.13	5.81	1.21
Modified fiber	88.72	8.99	2.29	10.13	2.58

从表 2 可以看出，与未处理碳纤维相比，经浓硝酸氧化处理后碳纤维表面的氧含量有明显的提高，且 N_{1s}含量也有所提高，而 C_{1s}含量降低。



(a) Unmodified HA particles

(b) Modified HA particles by lecithin

图 3　未表面改性 HA 及经卵磷脂改性 HA 所制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的 SEM

Fig. 3　SEM morphologies of the C_f/HA－PMMA composites with unmodified and modified HA particles by lecithin

图 4 为碳纤维表面氧化前后的 C_{1s}、O_{1s}、N_{1s}的光电子能谱。比较其 C_{1s}的光电子能谱，可以发现两者的 C_{1s}峰有很大的差别。与未进行表面改性的碳纤维相比，经浓硝酸氧化的碳纤维的 C_{1s}主峰产生了一定的化学位移，并且是向高能量处移动，可见碳纤维经浓硝酸氧化后，表面官能团含量、结构及化学环境都发生了一定的变化。其中，未改性碳纤维的 C_{1s}以 C—C 为主要结合能(结合能为 284.4 eV)，且在结合能为 286 eV 附近有一明显的肩峰，其归属比较复杂，结合其 N_{1s}光电子能谱(图 4(c))，应含有—C—OH(R)—基和少量—C≡N—基和(或)—C ═NH—基的一些含碳氧键的化学结构和一些碳氮键化合物。经表面氧化后，碳纤维的 C_{1s}主峰对应的能量明显提高，且在高能量方向出现了明显的 3 个肩峰，说明经表面氧化后，碳纤维的表面环境变得复杂了。结合其 O_{1s}光电子能

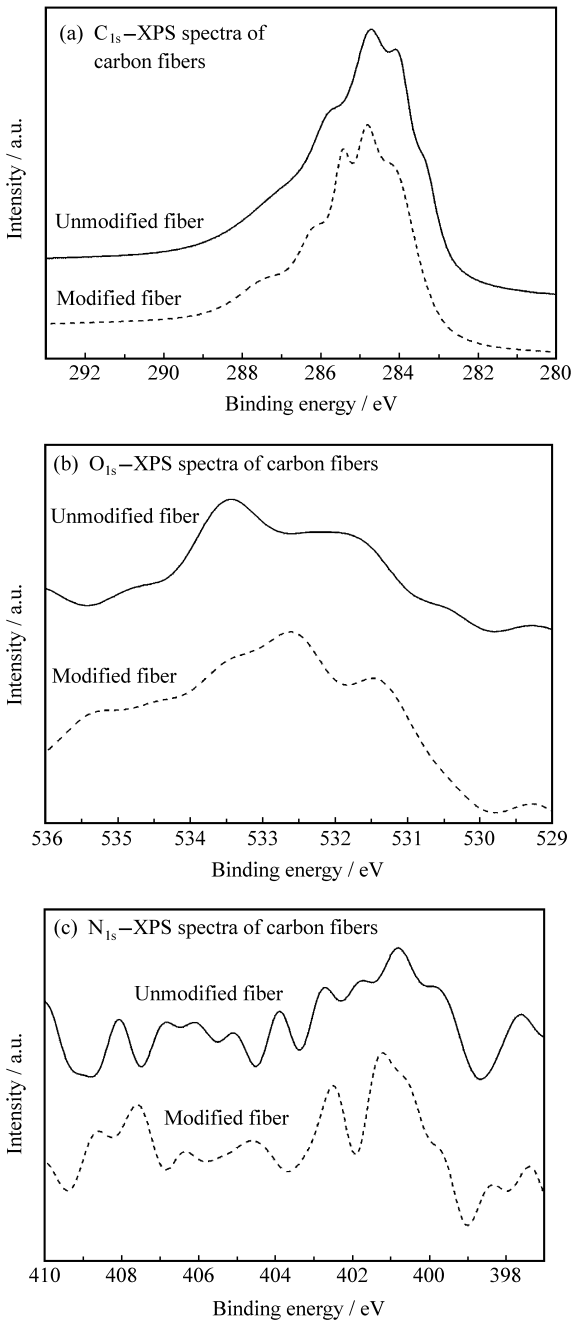


图 4　经硝酸氧化处理前后碳纤维的 XPS 谱图

Fig. 4　XPS spectra of unmodified and modified carbon fibers by oxidation in nitric acid

谱(图 4(b))，经表面氧化后，在结合能为533.4 eV附近的羟基(—OH)的峰强减弱，而在结合能为532.6 和 535.2 eV 附近的羰基(C═O)或羧基(O—C═O)的峰强增强。可见经浓硝酸氧化后，碳纤维表面的部分羟基被氧化为羰基或羧基等不饱和键。比较碳纤维氧化前后的 N_{1s}光电子能谱，明显看出，表面氧化后的 N_{1s}相对较强，而且氧化后的碳纤维的 N_{1s}向高能量处移动。这说明经浓硝酸氧化后，碳纤维表面的含氮化学结构及状态发生了变化。

总之，经浓硝酸氧化后，碳纤维的 C_{1s}、O_{1s}和 N_{1s}光电子能谱产生了较大的改变，其原因是其表面出现了一些高能量的含氧官能团和含氮官能团，从而改变了其表面环境。说明在碳纤维经浓硝酸氧化后，表面产生了一些新的、不能被完全除去的化学结构，有助于提高碳纤维与 PMMA 基体的结合性能。

图 5 是碳纤维经表面改性前后所制备的 C_f/HA–PMMA 复合材料断面的 SEM 照片。从图 5(a)可以看出，采用未经表面改性碳纤维制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料断面较平整，大部分纤维被拔出，纤维与基体之间存在明显间隙，说明纤维与基体的界面结合较弱，这对提高复合材料力学性能不利。从图 5(b)可以看出，经表面氧化后的碳纤维与基体的结合性紧密，断裂面呈层状分布，

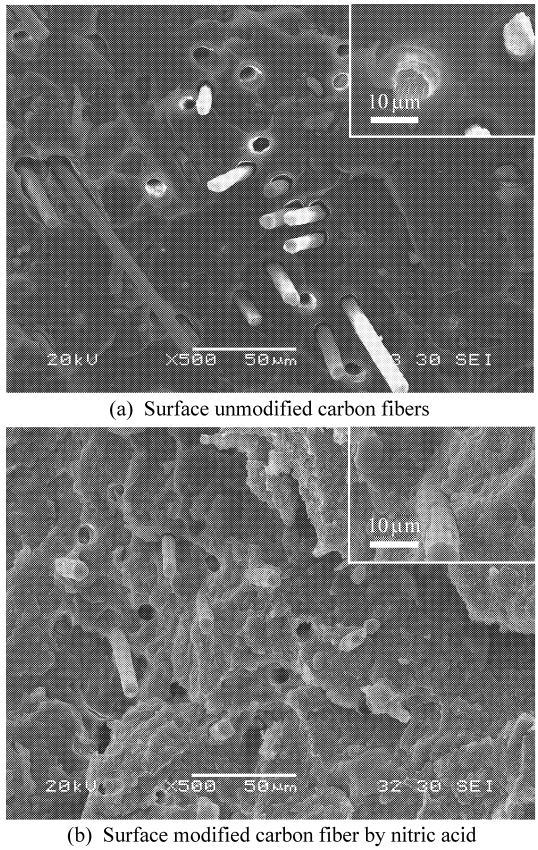


图 5　未表面处理碳纤维及经表面硝酸氧化处理碳纤维所制备 C_f/HA－PMMA 复合材料的 SEM 照片

Fig. 5　SEM morphologies of the C_f/HA－PMMA composites without and with the surface modification of carbon fibers by oxidation in nitric acid

部分纤维被拔出，少量纤维被拔断，而且拔出的纤维表面粘附有一定量的基体材料。说明在外载作用时，碳纤维起到了很好的增强作用，有效地转移了载荷，提高了复合材料的力学性能。

图 6 为 PMMA 和不同条件下制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量。从图 6 中可以看出，与纯 PMMA 相比，C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量均有不同程度的提高。其中，采用未表面改性的碳纤维或未用卵磷脂改性的纳米 HA 制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量提高幅度不大，而采用表面氧化的碳纤维和用卵磷脂改性的 HA 制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量显著提高，分别为 129.6 MPa 和 4.5 GPa，是采用未经表面氧化和未经卵磷脂表面改性 HA 所制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的 1.6 倍和 4.3 倍。根据图 2、图 3 的分析结果可知，采用卵磷脂改性的纳米 HA 表面包裹了卵磷脂的两性分子结构官能团，不仅有效阻止了 HA 的团聚，而且改善了 HA 在 PMMA 中的分散和与 PMMA 的界面结合。此外，经硝酸氧化处理后的碳纤维表面含有羟基(O—H)或酰胺基(—CO—NH_2)及羰基(—C═O)等活性基团(图 4 所示)，这些基团和 MMA 的不饱和键或酯基发生酯交换或加成聚合反应，有效提高其与 PMMA 的界面结合，从而提高复合材料的弯曲性能。

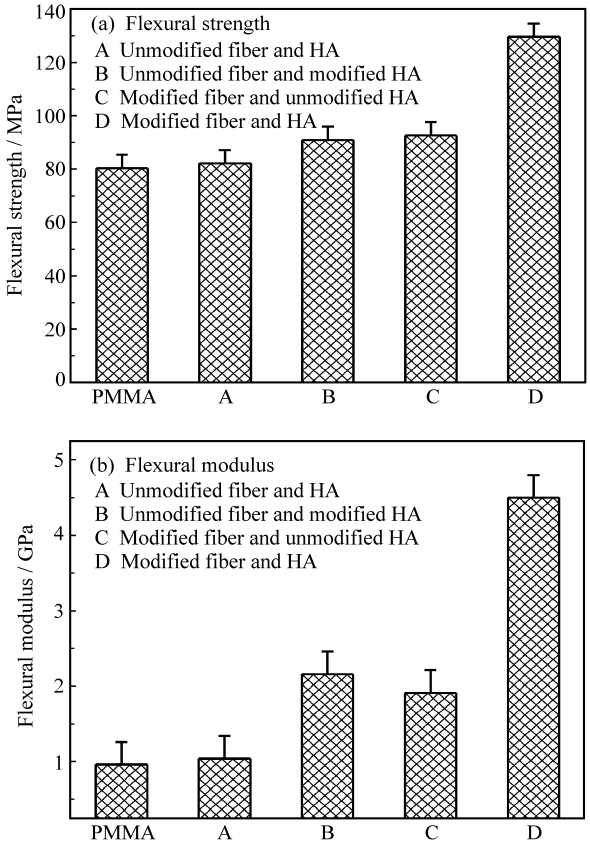


图 6　PMMA 和 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量

Fig. 6　Flexural strength and flexural modulus of PMMA and as-prepared C_f/HA－PMMA composites

表 3 为不同条件下制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲、压缩强度和弹性模量。从表 3 中可以看出，与未经表面改性的碳纤维和 HA 制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料相比，采用表面改性后的碳纤维和 HA 增强的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲、压缩强度和弹性模量均有显著提高；与人体皮质骨相比，这些性能已达到人体皮质骨的弯曲、压缩强度和弹性模量的要求。

表 3　HA 和碳纤维经表面改性前后制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲、压缩强度和弹性模量

Table 3　Flexural, compressive strength and elastic modulus of C_f/HA－PMMA composites with unmodified and modified HA and carbon fiber

	With unmodified HA and C_f	With modified HA and C_f	Cortical bone[12-13]
Flexural strength/MPa	82.1	129.6	120～210
Compressive strength/MPa	45.7	92.6	80～170
Elastic modulus/GPa	1.04	4.5	3～20

3　结　论

(1) 经表面改性后的 HA 纳米晶表面富含卵磷脂的特征基团，不仅有效阻止了 HA 的团聚，而且明显改善了 HA 纳米晶与 PMMA 基体的界面结合性。

(2) 与未进行表面改性的碳纤维相比，经浓硝酸氧化改性后，碳纤维表面的氧和氮含量明显提高，碳含量略有降低；且纤维表面出现了一些高能量的含氧官能团和含氮官能团，显著改善了其与 PMMA 基体的界面结合性。

(3) 采用卵磷脂表面改性后的 HA 纳米晶及表面预氧化后的碳纤维制备的 C_f/HA－PMMA 复合材料的弯曲、压缩强度和弹性模量明显提高。与未表面改性纳米 HA 和碳纤维制备的复合材料相比，

其弯曲、压缩强度和弹性模量分别提高了 1.6 倍、2 倍和 4.3 倍。

参考文献：

[1] 侯春林，薛 锋，陈庆泉，等. 硬组织修复材料碳纤维增强聚烯烃的生物安全性评价 [J]. 中国修复重建外科杂志，2005，19(1)：45-47.
Hou Chunlin，Xue Feng，Cheng Qingquan，et al. Evaluation of biological safety of continuous carbon-fiber reinforced polyolefin as hard tissue repair [J]. Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery，2005，19(1)：45-47.

[2] Galiotis C. A study of mechanism of stress transfer in continuous and discontinuous fiber model composites by laser ramanspectra [J]. Composites Science and Technology，1993，48(1)：15-28.

[3] 沈 烈，乔 飞，张宇强，等. 炭纤维增强羟基磷灰石/聚乳酸复合生物材料的力学性能和体外降解性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(5)：61-65.
Shen Lie，Qiao Fei，Zhang Yuqiang，et al. Mechanical properties and degradation properties in vitro of carbon fiber reinforced hydroxyapatite/polylactide composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(5)：61-65.

[4] Lu J X，Huang Z W，Tropiano P. Human biological reactions at the interface between bone tissue and polymethylmethacrylate cement [J]. J Mater Sci Mater Med，2002，13(8)：803-809.

[5] Dalby M J，Silvio L D，Harper E J，Bonfield W. Increasing hydroxyapatite incorporation into poly (methylmethacrylate) cement increases osteoblast adhesion and response [J]. Biomaterials，2002，23(2)：569-576.

[6] Vallo C I，Montemartini P E，Fanovich M A. Polymethylmethacrylate - based bone cement modified with hydroxyapatite [J]. J Biomed Mater Res (Appl Biomater)，1999，48(2)：150-158.

[7] 全大萍，廖凯荣，卢泽俭，等. 聚 DL-丙交酯/羟基磷灰石(PDLLA/HA)复合材料Ⅳ：HA 表面处理及 PDLLA 界面作用研究 [J]. 复合材料学报，2001，18(2)：22-26.
Quan Daping，Liao Kairong，Lu Zejian，et al. Poly (DL-latide)/hydroxyapatite composite Ⅳ：Surface modification of hydroxyapatite and its effect on the interfacial interaction of the composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2001，18(2)：22-26.

[8] Liu Qing，Wijnde J. Surface modification of nano-hydroxyapatite by grafting organic polymer [J]. Biomaterials，1998，22(19)：1067-1072.

[9] Hong Zongkui，Zhang Peibiao，He Chaoliang，et al. Nano-composite of poly (L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite：Mechanical properties and biocompatibility [J]. Biomaterials，2005，22(26)：6296-6304.

[10] 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/high density polyethylene artificial bone composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(1)：80-84.

[11] Cao Liyun，Zhang Chuanbo，Huang Jianfeng. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles in ultrasonic precipitation [J]. Ceramics International，2005，31(8)：1041-1044.

[12] 叶 军，徐可为，蔡和平，等. 微波高温处理的人皮质骨生物力学性质的研究 [J]. 中国生物医学工程学报，2004，23(1)：15-20.
Ye Jun，Xu Kewei，Cai Heping，et al. Biomechanics of human cortical bone treated by microwave induced hyperthermia [J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering，2004，23(1)：15-20.

[13] 石宗利，张 媛，强小虎，等. CPP/PLLA 单向纤维骨内固定复合材料制备和性能 [J]. 机械工程学报，2004，40(11)：53-57.
Shi Zongli，Zhang Yuan，Qiang Xiaohu，et al. Study on resorbable composite of unidirectional fiber CPP/PLLA for bone fracture fixation [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering，2004，40(11)：53-57.