

改性剂对纳米片状羟基磷灰石/聚乳酸复合材料性能的影响



分享本文

黄桂焕, 万怡灶, 朱享波, 张全超, 杨志伟, 罗红林*

(华东交通大学 先进材料研究院, 南昌 330013)

摘要: 分别采用硅烷偶联剂(SC)和硬脂酸(SA)对纳米层片状羟基磷灰石(LHAp)进行表面改性, 并通过挤塑工艺制备未改性和两种改性纳米片状羟基磷灰石(np-HAp)增强聚乳酸(PLA)(np-HAp/PLA、SC-np-HAp/PLA和SA-np-HAp/PLA)复合材料。比较了三种复合材料的微观结构、力学性能、热稳定性、结晶性及润湿性。利用XRD、FTIR、XPS、SEM、TGA、DSC、力学性能测试和接触角测试对复合材料的理化性能进行表征。研究发现, np-HAp、SA-np-HAp与PLA界面处存在相分离, 而SC-np-HA与PLA两相界面结合紧密; 与np-HAp/PLA复合材料相比, SC-np-HAp/PLA复合材料的压缩屈服强度和拉伸强度分别提高了9.4%和6.6%, 而SA-np-HAp/PLA复合材料的压缩屈服强度和拉伸强度则出现减小; 此外, 与np-HAp/PLA复合材料相比, SC-np-HAp/PLA和SA-np-HAp/PLA复合材料的初始分解温度分别提高了7.4%和5.6%, SC-np-HAp/PLA复合材料的结晶度提高了6.7%, SA-np-HAp/PLA复合材料的结晶度则减小了3.5%。水接触角测试结果表明, 与np-HAp/PLA复合材料和SA-np-HAp/PLA复合材料相比, SC-np-HAp/PLA复合材料具有更为优异的亲水性。上述结果表明, 经SC改性后的np-HAp具有与PLA基体更好的界面结合能力, 为制备性能优异的骨植入复合材料提供借鉴。

关键词: 纳米片状羟基磷灰石; 表面改性; 硅烷偶联剂; 硬脂酸; 聚乳酸; 复合材料

中图分类号: TB332; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2021)03-0749-12

Effect of modifier on properties of nano-platelet hydroxyapatite/polylactic acid composites

HUANG Zhihuan, WAN Yizao, ZHU Xiangbo, ZHANG Quanchao, YANG Zhiwei, LUO Honglin*

(Institute of Advanced Materials, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The surface modification of nano-lamellar hydroxyapatite (LHAp) was carried out with silane coupling agent (SC) and stearic acid (SA), separately. The unmodified and two modified nano-platelet hydroxyapatite (np-HAp) reinforced polylactic acid (PLA) (np-HAp/PLA, SC-np-HAp/PLA, and SA-np-HAp/PLA) composites were prepared by extrusion process. The microstructure, mechanical properties, thermal stability, crystallinity, and wettability of the three composites were compared. XRD, FTIR, XPS, SEM, TGA, DSC, mechanical property test, and contact angle test were conducted to characterize the physiochemical properties of the composites. The results show that there is phase separation at the interface of np-HAp or SA-np-HAp and PLA, and the interface of SC-np-HAp/PLA composite demonstrates strong interface adhesion. Compared with np-HAp/PLA composite, the compressive yield strength and tensile strength of SC-np-HAp/PLA composite increase by 9.4% and 6.6%, respectively, while SA-np-HAp/PLA composite exhibits reductions. Further, compared with np-HAp/PLA composite, the initial decomposition temperature of SC-np-HAp/PLA and SA-np-HAp/PLA composites increases by 7.4% and 5.6%, respectively, and crystallinity of the former increases by 6.7%, while the latter decreases by 3.5%. Compared with np-

收稿日期: 2020-07-27; 录用日期: 2020-10-23; 网络首发时间: 2020-10-28 16:43:19

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201028.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51662009; 31660264; 32000947)

通信作者: 罗红林, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物医用复合材料 E-mail: hlluo@tju.edu.cn

引用格式: 黄桂焕, 万怡灶, 朱享波, 等. 改性剂对纳米片状羟基磷灰石/聚乳酸复合材料性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 749-760.

HUANG Zhihuan, WAN Yizao, ZHU Xiangbo, et al. Effect of modifier on properties of nano-platelet hydroxyapatite/polylactic acid composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(3): 749-760(in Chinese).

HAp/PLA and SA-np-HAp/PLA composites, the SC-np-HAp/PLA composite has a significantly lower water contact angle. These results indicate that the SC-modified np-HAp has better interface compatibility with PLA matrix, which will provide a new criterion for the preparation of high-performance bone implant composites.

Keywords: nano-platelet hydroxyapatite; surface modification; silane coupling agent; stearic acid; polylactic acid; composites

骨缺损是骨科最常见的疾病之一。尽管骨组织具有一定的重塑能力,但在大多自然愈合过程中不能完全复原^[1]。因此,该疾病多采用支撑治疗方法来辅助骨修复^[2],且常用材料大多具有生物活性,如三磷酸钙、生物活性玻璃及羟基磷灰石(HAp)等,尤其HAp与人体骨骼中矿物相相似,并具有优异的骨诱导性及骨传导能力,因此得到广泛关注。但HAp呈脆性^[3],限制了其作为承载骨的应用。为此,研究人员将HAp与聚合物复合以制备能够支撑细胞增殖、组织生长及躯干重量的复合材料^[4]。在众多生物相容性良好的聚合物中,聚乳酸(PLA)以其较高的力学性能和可生物降解性而被广泛用作骨植入复合材料的基体^[5]。但当HAp颗粒与PLA基体混合时,由于有机和无机组分的界面不相容,导致HAp易于团聚^[6],从而降低了复合材料的力学性能、热稳定性及亲水性等,使其不能满足骨植入材料的要求。

对HAp进行表面改性是提高HAp/聚合物复合材料界面相容性最有效和最常用的方法,如采用表面活性剂、偶联剂、有机小分子等对HAp进行表面处理可以改善HAp颗粒在聚合物基体中的分散性和界面相容性^[7],其中硅烷偶联剂(SC)和硬脂酸(SA)改性HAp已被证实无生物毒性^[8-10]。许多研究人员在制备生物材料时使用SC,以增强有机相和无机相之间的黏附力^[11-12]。氨基硅烷作为常用的SC之一,能够与聚酯类分子的酯基或端链羟基形成氢键,增强两者结合^[13-14]。此外,其在体外生物实验中也表现出优异的生物相容性和生物活性^[11]。Dupraz等^[15]发现,采用带有伯胺或仲胺官能团的SC对纳米针状HAp进行改性可有效防止其团聚,并改善其与聚合物基体之间的界面结合能力及增强复合材料在酸性环境中的抗溶解性。Deng等^[14]采用N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷改性纳米无规形状HAp;体外细胞实验结果表明,改性后HAp促进了细胞生长。因此,使用氨基硅烷来改善HAp与PLA之间的界面结合状态和生物相容性是可行的。此外,SA在CaCO₃或Ca₃(PO₄)₂工业中被广泛用作表面改性剂^[16]。SA是人体中的一种脂肪酸,具有生物相容性,可

通过新陈代谢分解为H₂O和CO₂^[10]。因此,SA作为HAp填料的表面改性剂具有潜力。Zhang等^[17]采用SA修饰无规形状的HAp颗粒,并将其用作钛假体的涂层剂,与纯HAp涂层相比,通过物理吸附获得的HAp-SA涂层可减轻钛假体被腐蚀的程度。目前,改性针状或无规形状HAp的研究报道较多^[12,15,17-19],而对具有大比表面积的纳米片状HAp(np-HAp)的表面改性及其复合的研究较少,更没有对SC和SA的改性效果进行比较。

骨是一种天然的复合材料,其中矿物组分磷灰石具有独特的层片状剥离结构^[20],发挥着钙离子释放、改善骨的力学性能及维持骨环境稳定等重要作用^[21]。因此,对仿生np-HAp的改性及其复合的研究将有利于合理设计骨植入材料^[22]。同时,由于改性针状或无规形状HAp在增强聚合物时,复合材料内部可能会产生较大空隙,这些空隙会加速材料在力学测试过程中过早失效^[23],可能无法将生物复合材料的性能提高到最终所需水平。在以往的研究中,通过插层法将层片状HAp(LHAp)剥离,且剥离后的np-HAp均匀分散在聚合物基体中,与基体结合良好,这可能将是保持/增强生物复合材料性能的好策略^[24-25]。

本文通过SC和SA分别改性np-HAp,分析改性剂类型对np-HAp化学结构和晶体结构的影响,并通过循环式挤出注塑工艺将改性np-HAp与PLA进行熔融复合,制备改性np-HAp/PLA复合材料,研究两种改性剂对np-HAp与PLA两相界面相容性的影响,并考察复合材料的力学性能、热稳定性、结晶行为及亲水性。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

十二烷基磺酸钠(SDS),日本TCI公司;Ca(NO₃)₂·4H₂O、(NH₄)₂HPO₄、NaOH,比利时Acros公司;N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(SC, KH792)、硬脂酸(SA),上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇、CH₃COOH,西陇科学股份有限公司;以上试剂均为分析纯。聚乳酸(PLA, 4032D, 熔融指数为7 g/(10/min)),美国Nature Works公司。

1.2 复合材料制备

1.2.1 层片状羟基磷灰石 (LHAp) 的制备

在之前的工作中^[26-27]，已经报道了 LHAp 的模板辅助合成过程。即在磁力搅拌下，将 0.5 g SDS 添加到含 15 mL 去离子水和 30 mL 无水乙醇的混合溶液中。在 60℃ 下滴加 15 mL 的 3.3 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液、30 mL 的 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及 30 mL 无水乙醇。然后添加 20 mL 的 2.5 mol/L NaOH 溶液和 20 mL 无水乙醇，将该混合物在 83℃ 下回流 14 h。室温下陈化 12 d 后，水洗离心，干燥备用。

1.2.2 纳米片状羟基磷灰石 (np-HAp) 的改性

分别将 2.5wt% (相对于 LHAp 粉末的质量) SC 或 SA 添加到含 90 mL 无水乙醇和 10 mL 去离子水的混合溶液中，并通过滴加 CH_3COOH 以调节溶液 pH 值至 5，搅拌均匀。然后添加 LHAp，室温下超声分散 10 min，在 60℃ 下反应 12 h。最后，待反应完毕，收集沉淀物，并离心及 60℃ 下干燥后分别获得 SC 和 SA 改性的 np-HAp 粉末，样品分别标记为 SC-np-HAp 和 SA-np-HAp。

1.2.3 np-HAp/PLA 复合材料的制备

采用之前报道的方法^[24]制备改性 np-HAp/PLA 复合材料，样品制备过程如图 1 所示。采用双螺杆挤出机与注塑机 (HaaKe Mini Thermo Scientific, Germany) 在熔融温度为 200℃、螺杆转速为 90 r/min 及注射压力为 550 bar 条件下，制得复合材料 (无机填料含量为 10wt%)。其中，哑铃型 (总长为 75 mm，细颈宽为 4 mm，厚度为 4 mm)

和圆柱形 (高为 4 mm，直径为 10 mm) 样品分别用于拉伸性能测试和压缩性能测试。SC 和 SA 改性的 PLA 复合材料分别标记为 SC-np-HAp/PLA 和 SA-np-HAp/PLA。采用同样的方法制备了 np-HAp/PLA 复合材料和 PLA。

1.2.4 测试与表征

采用荷兰帕纳科锐影 Xpert Pro MPD 型 XRD 对样品进行衍射分析，衍射小角扫描范围为 1°~10°，扫描速度为 1°/min；衍射广角扫描范围为 10°~60°，扫描速度为 4°/min。采用美国 PerkinElmer Spectrum one 型 FTIR 对样品的化学结构进行分析，KBr 压片，波数范围为 400~4 000 cm^{-1} 。采用美国 Thermo Fisher Scientific 的 ESCALAB 250 型 XPS 进行元素状态分析。采用中国美特斯公司的 CMT4104 型微机控制电子万能试验机，根据 GB/T 1040.2—2006^[28] 对样品进行室温拉伸性能测试，拉伸速度和标距分别为 50 mm/min 和 20 mm；根据 GB/T 1041—2008^[29] 对样品进行室温压缩性能测试，压缩速率为 5 mm/min。采用日本日立公司的 SU8010 型场发射 SEM 观察样品的微观形貌。采用美国 PerkinElmer Pyris 1 型热重分析仪对样品进行热稳定性分析，将 5~10 mg 样品放置在坩埚中，样品始终处于 N_2 气氛下，设置气体流速为 40 mL/min，升温速率为 10℃/min，温度范围为室温~600℃。采用瑞士 Mettler Toledo DSC822e 型 DSC 测试 PLA 复合材料的熔融和结晶行为，在 N_2 气氛下将 5~10 mg 样品以 10℃/min 的加热速率从 0℃ 加热至 200℃，随后样品在 200℃ 停留 2 min 消除热历史，

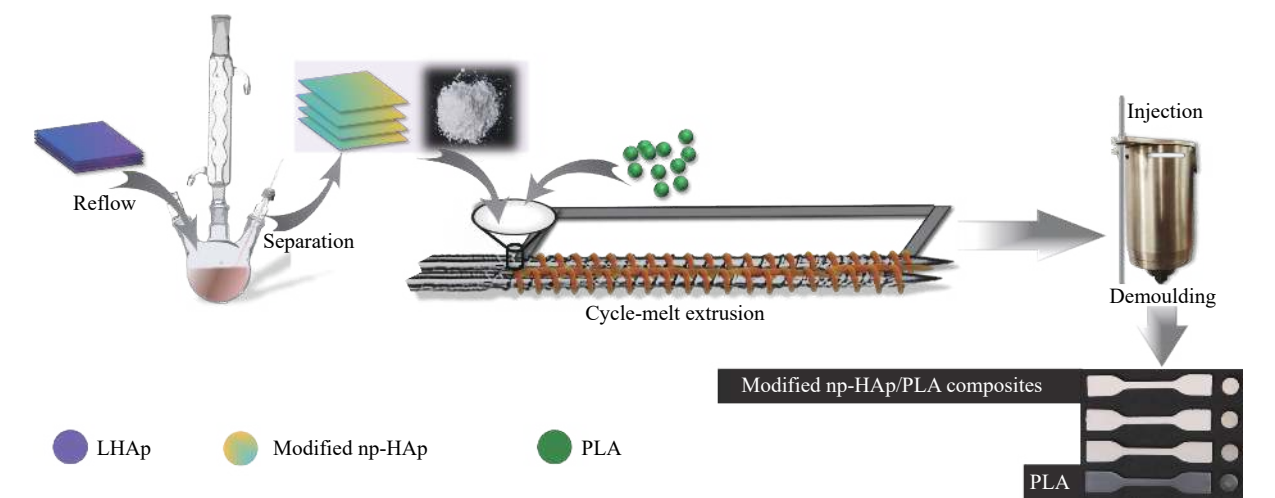


图 1 纳米片状羟基磷灰石/聚乳酸 (np-HAp/PLA) 复合材料的制流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of nano-platelet hydroxyapatite/poly(lactic acid) (np-HAp/PLA) composites

最后以 10℃/min 的冷却速率冷却至 0℃；结晶度 χ_c 计算如下^[30]：

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 W} \tag{1}$$

式中： ΔH_m 为材料的熔融焓； ΔH_{cc} 为冷结晶焓； ΔH_m^0 为 PLA 100% 结晶的熔化焓，值为 93.7 J/g^[30]； W 为 PLA 在复合物中的质量分数。

采用中国承德市成惠公司 JGM-360B 型液/固界面分析仪对样品 ($\Phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$) 进行水接触角测量。每种样品至少取 6 个不同位置计算平均值，对每组样品至少进行 3 次独立实验。采用 SPSS 软件进行统计分析，所有数据均表示为平均值 $\pm$ 标准偏差 (SD)。当 $p < 0.05$ 时，差异被认为在统计学上具有显著性。

2 结果与讨论

2.1 改性剂对 np-HAp/PLA 复合材料的晶体结构和化学结构的影响

图 2(a) 和图 2(b) 为 LHAp、SA-np-HAp、SC-np-HAp 的 XRD 图谱。由图 2(a) 可以看出，LHAp 在 2.8°、5.6° 及 8.4° 处出现了衍射峰，布拉格方程^[31] 计算后得到其层间距为 3.1 nm，与本课题组前期的研究结果一致^[27]。与原始 LHAp 相比，经过 SA 和 SC 改性的 LHAp 在衍射角 1°~10° 范围内已没有

衍射峰，表明 SA 或 SC 分子已经进入 LHAp 层间，迫使层间距增大，进而形成剥离结构。Ruan 等^[32] 采用 SA 改性蒙脱土 (MMT) 后，其层间距 (1.5 nm) 未发生变化，表明 SA 分子可能未进入 MMT 层间，仅分布在 MMT 外表面。相反，本研究中的 SA 和 SC 可能已分布在 np-HAp 内外表面。由图 2(b) 可知，LHAp、SA-np-HAp 和 SC-np-HAp 在衍射角为 10°~60° 范围内均显示出 HAp 的典型六方晶相，特征衍射峰与标准 PDF 卡片 (JPCDS 09-0432) 保持一致；LHAp、SA-np-HAp 和 SC-np-HAp 均在 25.8°、31.7°、32.2° 和 32.9° 处出现衍射峰，分别对应 (002)、(211)、(112) 和 (300) 晶面^[33]。因此，SC 和 SA 改性不会改变 np-HAp 的晶体结构；此外，LHAp、SA-np-HAp 和 SC-np-HAp 的衍射峰强度相对于背景信号均未有明显加强或降低，表明改性 np-HAp 中不存在残留的改性剂非晶相或杂质。图 2(c) 为 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA、SC-np-HAp/PLA 复合材料的 XRD 图谱。可以看到，PLA 在 16.8° 为中心处的宽衍射峰，说明 PLA 中存在非晶结构，同时尖峰的出现表明 PLA 中也存在部分结晶结构。np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料均在 10.8°、25.8°、28.9°、31.7°、32.2°、32.9°、39.8°、46.7° 和 52.1° 处出现 HAp 的特征衍射峰^[33]，说明聚合物的存在并未引起 np-HAp

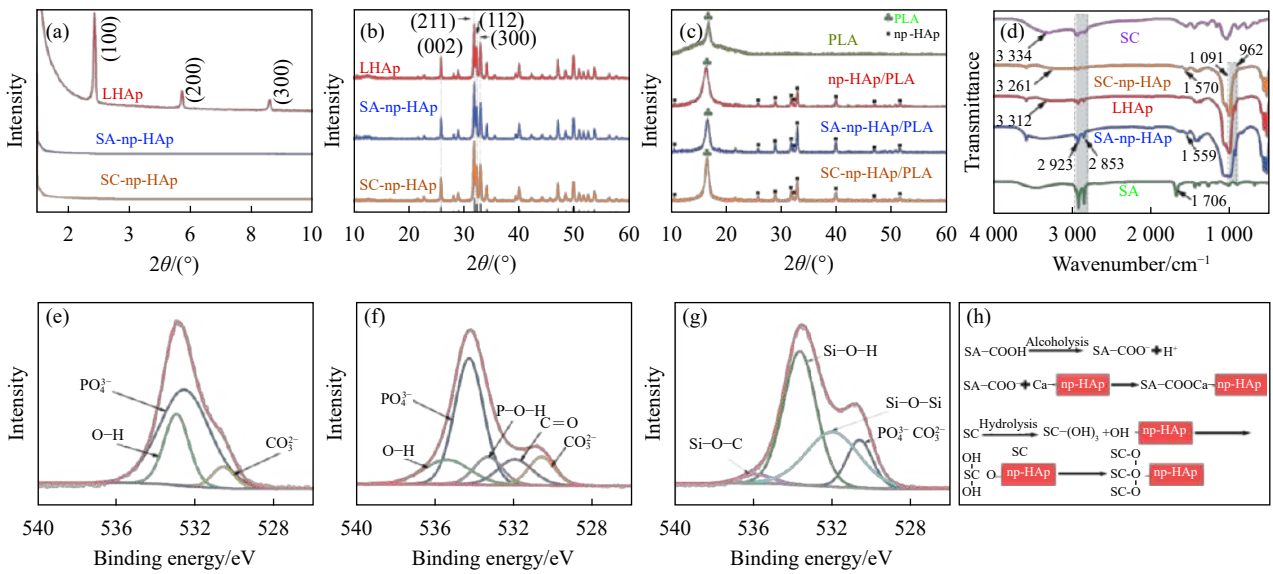


图 2 层片状羟基磷灰石 (LHAp)、硬脂酸 (SA)-np-HAp、硅烷偶联剂 (SC)-np-HAp ((a),(b)) 及其复合材料 (c) 的 XRD 图谱；SC、SA、LHAp、SA-np-HAp 和 SC-np-HAp 的 FTIR 图谱 (d)；LHAp (e)、SA-np-HAp (f) 和 SC-np-HAp (g) 的 O1s 高分辨 XPS 图谱；SA 和 SC 与 np-HAp 的结合过程示意图 (h)

Fig. 2 XRD patterns of lamellar hydroxyapatite (LHAp), stearic acid (SA)-np-HAp, silane coupling agent (SC)-np-HAp ((a), (b)) and PLA composites (c); FTIR spectra of SC, SA, LHAp, SA-np-HAp and SC-np-HAp (d); High resolution XPS O1s spectra of LHAp (e), SA-np-HAp (f) and SC-np-HAp (g); Schematic illustration showing interaction between SA/SC and np-HAp (h)

的晶型变化。

图2(d)为SC、SA、LHAp、SA-np-HAp和SC-np-HAp的FTIR图谱。可知, LHAp在 $3\,312\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基的伸缩振动特征峰^[34], 而在 $1\,091\text{ cm}^{-1}$ 和 962 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应 PO_4^{3-} 的伸缩振动^[35], 与本课题组前期研究结果一致^[27]。SC-np-HAp在 $3\,261\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基的伸缩振动特征峰^[36], 相较于LHAp和SC($3\,334\text{ cm}^{-1}$ 处^[12])的羟基峰位, SC-np-HAp的羟基峰发生了红移, 而在 $1\,570\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰处归因于对称角度变形的 N—H ^[37]。已有研究表明, 硅烷偶联剂接枝到HAp上有三种键合方式^[38]: (1)两种材料的羟基之间形成氢键; (2)硅烷的Si和HAp的O之间共价键合形成 Si—O ; (3)HAp的 Ca^{2+} 离子和硅烷羟基之间的偶极-偶极相互作用。由此可推断, SC-np-HAp的羟基峰红移和 NH_2 峰的出现表明SC主要以第一种方式接枝在np-HAp表面。SA-np-HAp在 $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,853\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 特征峰显著加强(相较于LHAp), 这是由于LHAp的 C—H 振动来源于层间的模板剂^[39], 而SA-np-HAp则主要由于存在SA的 C—H 长链^[40], 使其振幅强于LHAp。SA-np-HAp在 $1\,559\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归因于羧酸盐的反对称伸缩振动^[41], 但未观察到类似SA的羧酸(C=O , $1\,706\text{ cm}^{-1}$ 处)伸缩振动^[42], 可以推测SA是通过 COO^- 与np-HAp表面的 Ca^{2+} 形成硬脂酸钙, 进而吸附在np-HAp表面, 与Li等^[40]的推测一致。据文献^[43]报道, HAp结合的SA易产生游离。Gonsalves等^[19]研究表明, HAp-SA混合物中硬脂酸钙不稳定, 易形成分离的有机小分子, 可能会改变复合材料的物理结构, 从而影响其性能。图2(e)~图2(g)分别为LHAp、SA-np-HAp、SC-np-HAp的 O1s 高分辨XPS图谱。由图2(e)可知, LHAp的O存在三种不同状态, 卷积积分后的 530.69 eV 、 533.04 eV 和 532.64 eV 处分别对应 PO_4^{3-} 、 HO^- 和 CO_3^{2-} ^[44-45]。由图2(f)可知, SA-np-HAp多出现了两个峰, 即 532.01 eV (C=O)和 533.36 eV (P—OH), 532.01 eV 处来自SA链端的羧基基团^[42], 533.36 eV 处归因于SA通过醇解过程分为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ 和 H^+ ^[46], $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ 与 Ca^{2+} 的结合形成了离子键, 而 H^+ 与 PO_4^{3-} 的结合形成了 P—OH 键。此外, SA修饰后, O1s 的结合能增加, 这是由于 H^+ 和 PO_4^{3-} 的结合导致了O周围电子密度降低。因此, SA与LHAp通过静电吸附结合, 同时在 H^+ 与 PO_4^{3-} 之间产生质子化。由图2(g)

可知, 与图2(e)相比, PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 中的O发生了化学位移(530.56 eV 处)^[44]; 同时, 电负性低于P的Si取代了 P—O 中的P, 形成 Si—O—Si 键; 且在 533.70 eV 和 535.88 eV 处形成 Si—O—H 键和 Si—O—C 的O峰^[12,41]。因此, Si—O—Si 键说明SC可自缩合; Si—O—C 键的存在提供了SC与np-HAp化学键合的证据; 而 Si—O—H 键表明SC与np-HAp之间存在氢键作用。图2(h)为SA和SC与np-HAp的结合过程示意图。可以看到SA醇解、SC水解及其与np-HAp的结合过程。

2.2 改性剂对np-HAp/PLA复合材料力学性能的影响

图3为PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA和SC-np-HAp/PLA复合材料的压缩和拉伸应力-应变曲线。可以看出, PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA和SC-np-HAp/PLA复合材料具有相似的压缩和拉伸行为。在压缩性能测试中, 经过约15%的弹性形变后, 开始出现屈服现象; 随后发生应力松弛, 该过程形变量约为5%; 随着材料形变进一步增加, 材料的致密度增大, 迫使材料形变与压缩应力呈正相关性(如图3(a)所示)。在拉伸性能测试中, 当形变量达10%~11%时, PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA和SC-np-HAp/PLA复合材料均发生断裂(如图3(b)所示)。

表1为PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA和SC-np-HAp/PLA复合材料的力学性能。可知, 在强度方面, 与PLA相比, np-HAp/PLA复合材料的压缩屈服强度和拉伸强度分别提高了13.5%($p<0.05$)和10.6%($p<0.05$)。与np-HAp/PLA复合材料相比, SC-np-HAp/PLA复合材料的压缩屈服强度和拉伸强度分别提高了9.4%($p<0.05$)和6.6%($p<0.05$), 而SA-np-HAp/PLA复合材料的压缩屈服强度和拉伸强度分别减小了10.2%($p<0.05$)和5.1%($p<0.05$)。在模量方面, 与PLA相比, np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA和SC-np-HAp/PLA复合材料压缩模量和杨氏模量提高幅度分别在23.6%~44.7%和11.5%~17.3%; 与np-HAp/PLA复合材料相比, SC-np-HAp/PLA和SA-np-HAp/PLA复合材料的压缩模量分别提高了17.0%和9.8%, 而两者的拉伸模量变化有所不同, SA-np-HAp/PLA复合材料减小了4.8%, SC-np-HAp/PLA复合材料的变化幅度小于1%。据文献报道, 与未改性复合材料相比, 硅烷改性类球状纳米HAp/PLA复合材料拉伸强度可提高25%左右^[47], 但硅烷改性的微米级HAp晶须

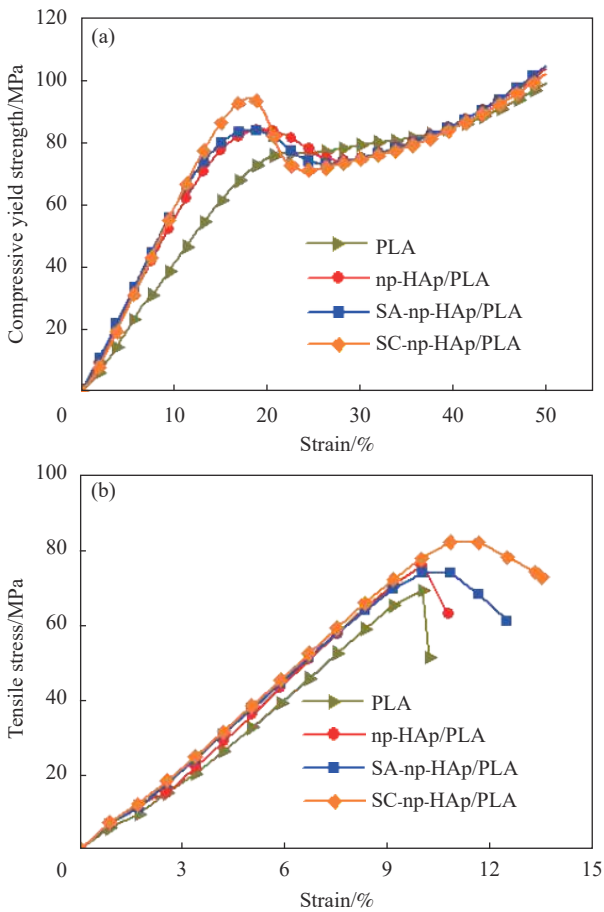


图3 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和SC-np-HAp/PLA 复合材料的压缩 (a) 和拉伸 (b) 应力-应变曲线

Fig. 3 Representative compression (a) and tensile (b) stress-strain curves of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA and SC-np-HAp/PLA composites

使 PLA 复合材料压缩强度和压缩模量均减小 5% 左右^[48]。与文献报道的改性 HAp 相比，np-HAp 接枝 SC 提高其与 PLA 界面结合力的效果更优，从而表现为 SC-np-HAp/PLA 复合材料的力学性能显著提高。SA-np-HAp/PLA 复合材料的力学性能较差可归因于 SA 未稳定存在于 np-HAp 表面，导致 SA 负载量降低，即连接 PLA 链的活性位点减少，导致 SA-np-HAp 与 PLA 界面结合强度变弱。此外，np-HAp 存在成型困难且脆性大等缺点，

限制了其作为骨植入材料的应用。在本文中，改性前后的 np-HAp 与 PLA 进行复合，降低了 np-HAp 的加工成型难度，且 PLA 的韧性弥补了 np-HAp 脆性大的问题。改性 np-HAp/PLA 复合材料将有望满足植入承重骨的力学性能要求。

2.3 改性剂对 np-HAp/PLA 复合材料微观形貌的影响

图 4 为 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA、SC-np-HAp/PLA 复合材料拉伸断口的 SEM 图像。可以看出，PLA 断面呈条纹状，np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料断面粗糙。从低倍镜 SEM 图像可知，np-HAp、SA-np-HAp 和 SC-np-HAp 在 PLA 基体中未有明显团聚，但局部放大图表明，np-HAp、SA-np-HAp 和 SC-np-HAp 与 PLA 的界面结合情况却有所不同。当施加拉伸力时，np-HAp 与 SA-np-HAp 的界面脱黏，并被拉出 (如图 4(b) 和图 4(c) 的放大图所示)，而 SC-np-HAp 则被 PLA 基体完全包覆 (如图 4(d) 的放大图所示)。表明 SC-np-HAp 与 PLA 的界面结合良好，有利于应力从基体传递至 SC-np-HAp，由此可解释 SC-np-HAp/PLA 复合材料的力学强度和模量显著高于 SA-np-HAp/PLA 复合材料和 np-HAp/PLA 复合材料。

2.4 改性剂对 np-HAp/PLA 复合材料热性能的影响

图 5 为 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线。从图 5(a) 可知，PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料在 50~350℃ 均出现轻微重量损失，这是由于水的解吸^[49]，而样品之间的细微差异可能是由于体积含水量不同。由图 5(b) 可知，在 350~450℃ 之间，由于 PLA 中酯键断裂，PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料均开始快速分解。但对于 np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料，该状态均滞后于 PLA，表明 np-HAp 能有效传递热量和抑制 PLA 的分子链运动，与 Zhu 等^[50]报道结论相似。

表 1 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的力学性能
Table 1 Mechanical properties of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA and SC-np-HAp/PLA composites

Material	Compressive yield strength/MPa	Compression modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Young's modulus/MPa
PLA	74.6 (4.6)	424.8 (12.2)	68.7 (1.2)	714.9 (21.4)
np-HAp/PLA	84.7 (3.4)	525.1 (38.9)	76.0 (1.6)	838.5 (16.2)
SA-np-HAp/PLA	76.0 (3.3)	576.6 (44.0)	72.1 (1.1)	797.8 (22.5)
SC-np-HAp/PLA	92.7 (1.4)	614.6 (27.6)	81.0 (0.8)	832.1 (12.9)

Note: Values in the parentheses represent the standard deviations of replicates.

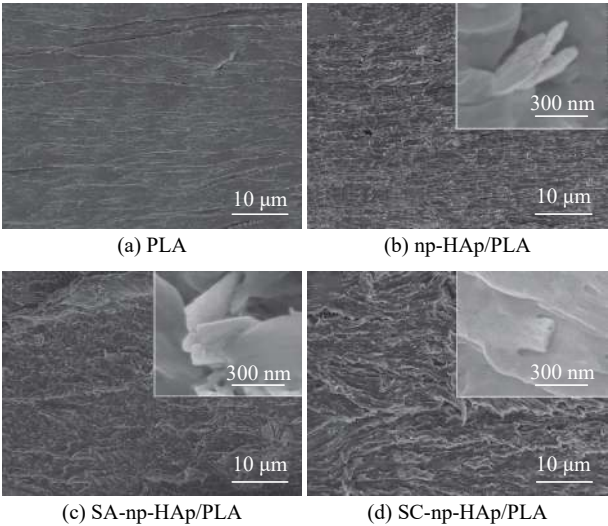


图4 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA、SC-np-HAp/PLA 复合材料拉伸断口的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of tensile fracture of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA, SC-np-HAp/PLA composites

PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和SC-np-HAp/PLA 复合材料的热行为曲线具有相似趋势，但初始分解温度 (T_{onset})、状态极不稳定温度 ($T_{50\%}$) 和 600℃ 时样品残余质量 (R_m) 有所不同。表 2 为 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和SC-np-HAp/PLA 复合材料的热稳定性。可知，PLA 的 T_{onset} 为 353.3℃，加入 np-HAp、SA-np-HAp 或 SC-np-HAp 后， T_{onset} 提高幅度为 3.0%~10.6%。np-HAp/PLA 复合材料比 SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料率先分解，这是由于 np-HAp 与 PLA 之间的界面结合不良，导致 PLA 分子链剧烈运动。与 np-HAp/PLA 复合材料的 T_{onset} 相比，SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料分别提高了 5.6% 和 7.4%；而在快速分解阶段，SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的 $T_{50\%}$ 分别提高了 1.1% 和 2.6%。已有研究表明，复合材料热稳定性的主要决定因素之一是基体与填料之间界面结合的性能和强度^[51]。SC 与 np-HAp 的化学键合强于 SA 的静电吸附，随着温度的升高，SA 在 np-HAp 表面

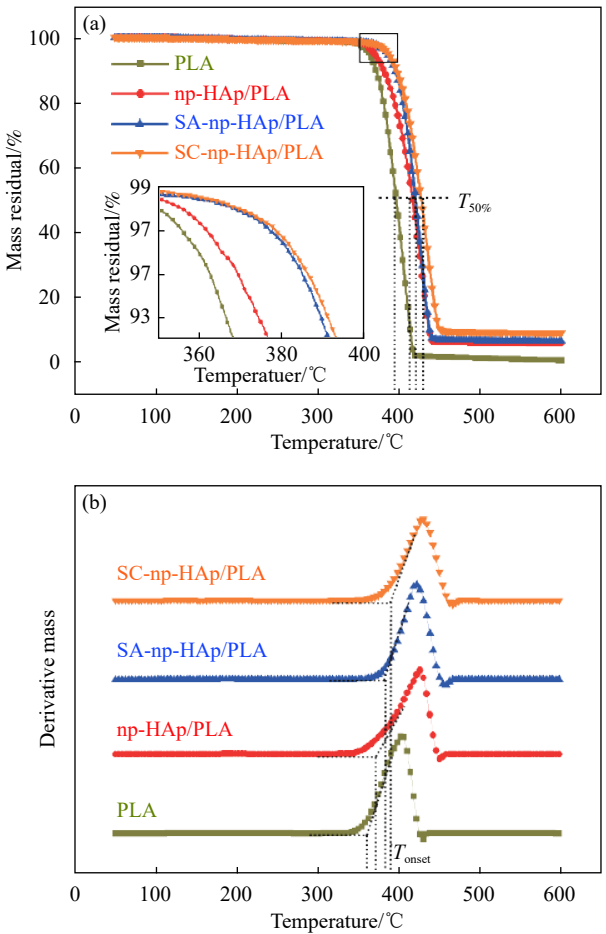


图5 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA and SC-np-HAp/PLA composites

的流失率大大增加，从而导致 SA-np-HAp 与 PLA 界面结合强度降低，因此 SA-np-HAp/PLA 复合材料抵抗快速分解能力稍差于 SC-np-HAp/PLA 复合材料。当温度为 600℃ 时，SC-np-HAp/PLA 复合材料的 R_m 最高 (8.9%)，比 SA-np-HAp/PLA 和 np-HAp/PLA 复合材料高出约 3%。这可能是由于 SA 在 np-HAp 表面脱落，导致局部更高的有机分解效应，SA 中长脂肪链的断裂产生的小分子加速了 PLA 的热分解。上述研究结果表明，SC-np-

表 2 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的热稳定性				
Table 2 Thermal stability of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA and SC-np-HAp/PLA composites				
Material	PLA	np-HAp/PLA	SA-np-HAp/PLA	SC-np-Ap/PLA
$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	353.3	364.0	384.6	391.0
$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	395.6	415.6	420.0	426.7
$R_m/\%$	0	5.3	6.0	8.9

Notes: T_{onset} —Initial decomposition temperature; $T_{50\%}$ —Unstable state temperature; R_m —Residual mass at 600℃.

HAp 与 PLA 之间良好的界面结合改善了复合材料的热稳定性。

2.5 改性剂对 np-HAp/PLA 复合材料结晶性能的影响

图 6 为 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的 DSC 曲线。从图 6(a) 可以看出, PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的玻璃化转变温度 T_g 、冷结晶温度 T_{cc} 和熔融温度 T_m 分别在 60~61℃、99~111℃ 和 167~170℃ 之间。与 PLA 相比, np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的 T_g 变化仅约为 0.5℃; 同时, 据文献报道, PLA 的 T_{cc} 范围较宽 (约在 90~150℃ 之间)^[52], T_m 在 170℃ 左右^[53], 因此 SC、SA 和 np-HAp 的存在对 PLA 的 T_g 和 T_m 影响较小, Paul 等^[54] 也报道了类似的研究结果。此外, PLA 在约 161.9℃ 处观察到一个小的肩部吸热峰, 这是由于当不完善的晶体在较低温度下融化时, 为重结晶得到较高温度的晶体, 进而出现了该现象, 与 Chow 等^[53] 和 Martin 等^[55] 报道结果相似。值得指出的是, 除 SC-np-HAp/PLA 复合材料, np-HAp/PLA 和 SA-np-HAp/PLA 复合材料的 T_{cc} 均出现下降, 将有助于结晶过程。np-HAp 由于尺寸小而提供了较大的比表面积, 为 PLA 的结晶提供了有效成核位点^[52]。由图 6(b) 可知, PLA 几乎不发生重结晶, np-HAp 的掺入使 PLA 发生重结晶, np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的重结晶温度范围在 90~100℃ 之间, 这可能是由于纳米粒子的存在影响了 PLA 成核和晶体生长速率^[56]。

表 3 为 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料在加热和冷却过程中的 DSC 热参数。可知, PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的结晶度 χ_c 分别为 21.9%、37.4%、33.9% 和 44.1%。由于 np-HAp 的掺入, PLA 的 χ_c 略有增加 (约 16%~22%)。

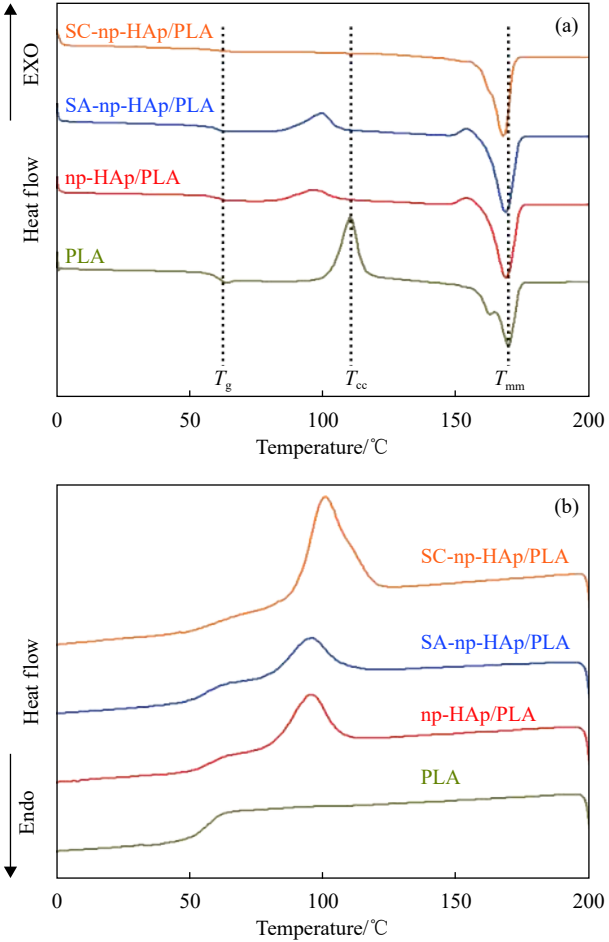


图 6 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curves of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA and SC-np-HAp/PLA composites

这是由于 np-HAp 充当了成核剂, 起到异质成核作用。此外, 与 np-HAp/PLA 复合材料相比, SC-np-HAp/PLA 复合材料的结晶度提高了 6.7%, SA-np-HAp/PLA 复合材料的结晶度则减小了 3.5%, SA 的加入可能会限制 PLA 的结晶过程和微晶形成, 从而降低了 SA-np-HAp/PLA 复合材料的结晶度。SC-np-HAp/PLA 复合材料的 χ_c 最高, 这是由于强

表 3 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料在加热和冷却过程中的 DSC 热参数
Table 3 Thermal parameters of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA and SC-np-HAp/PLA composites in DSC analysis during heating and cooling

Material	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_c/\%$
PLA	60.2	110.2	33.2	169.3	14.7	21.9
np-HAp/PLA	60.5	96.4	9.55	168.1	41.1	37.4
SA-np-HAp/PLA	60.0	99.2	13.6	167.5	42.2	33.9
SC-np-HAp/PLA	60.0	—	—	167.1	37.2	44.1

Notes: T_g —Glass transition temperature; T_{cc} —Cold crystallization temperature; ΔH_{cc} —Cold crystallization enthalpy; T_m —Melting temperature; ΔH_m —Melting enthalpy; χ_c —Crystallinity.

的界面作用使 PLA 分子链运动被 SC-np-HAp 阻碍并折叠成束，形成连续的晶体，因此表现为结晶度提高。根据 Wang 等^[57]的研究，淀粉和 PLA 之间键的相互作用可以限制机械剪切过程中分子滑移，从而加速结晶。而在本文的熔融挤出过程中，SC 可能促进了 np-HAp 与 PLA 之间的键合，以氢键或酯键形式控制机械剪切过程中界面处链的滑动。

2.6 改性剂对 np-HAp/PLA 复合材料润湿性的影响

图 7 为 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料表面的润湿性和表面润湿性示意图。由图 7(a) 可知，PLA 的水接触角为 $74^{\circ}\pm2.8^{\circ}$ ，与文献^[58]报道相似。与 PLA 相比，np-HAp/PLA 复合材料的水接触角减小了 12.4% ($p<0.05$)。与 np-HAp/PLA 复合材料的水接触角 ($64^{\circ}\pm$

3.9°) 相比，SC-np-HAp/PLA 复合材料的水接触角减小了 10.0% ($p<0.05$)，而 SA-np-HAp/PLA 复合材料的水接触角提高了 10.9% ($p<0.05$)。SC-np-HAp/PLA 复合材料的亲水性较高是由于 SC-np-HAp 具有较多的极性官能团存在。在众多报道中，虽然 SA 广泛用作金属、陶瓷及聚合物的疏水涂层^[59]，但 SA 与基体结合不稳定，容易脱落^[19]。由此可推断，SA 随熔融挤出可能浮于复合材料表面，造成疏水性增加。相反，在 SC-np-HAp/PLA 复合材料中一部分 SC-np-HAp 存在于 PLA 基体表面，而 np-HAp 固有的大比表面积又为更多极性官能团的暴露提供了良好平台，使 SC-np-HAp/PLA 复合材料的亲水性增加。由图 7(b) 可知，PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料的润湿性存在差异。

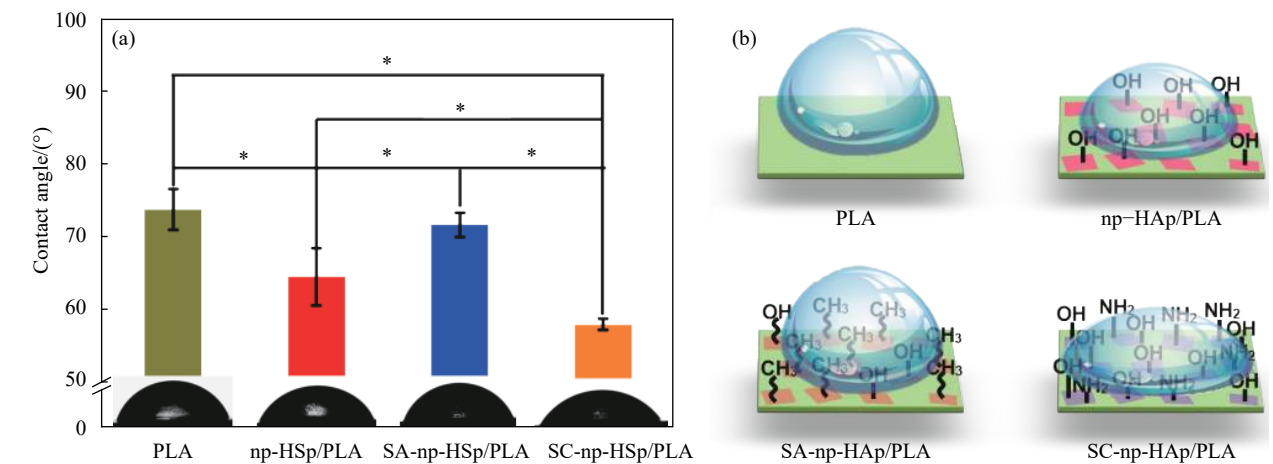


图 7 PLA、np-HAp/PLA、SA-np-HAp/PLA 和 SC-np-HAp/PLA 复合材料表面的润湿性 ($p<0.05$, $n=6$) (a) 和表面润湿性示意图 (b)

Fig. 7 Water contact angles (a) and schematic diagram of wettability (b) of PLA, np-HAp/PLA, SA-np-HAp/PLA and SC-np-HAp/PLA composites ($p<0.05$, $n=6$ in each group)

3 结论

(1) 硬脂酸 (SA) 和硅烷偶联剂 (SC) 改性未改变纳米片状羟基磷灰石 (np-HAp) 的晶体结构，但在其表面分别引入了 SC 和 SA 的特征官能团；改性剂对 np-HAp/聚乳酸 (PLA) 复合材料的结晶结构没有明显影响。

(2) np-HAp、SA-np-HAp、SC-np-HAp 在 PLA 基体中未出现明显团聚，其中 SC-np-HAp 与 PLA 界面相容性最佳；力学性能测试结果表明，与 np-HAp/PLA 复合材料的压缩屈服强度和拉伸强度相比，SC-np-HAp/PLA 复合材料分别提高了 9.4% ($p<0.05$) 和 6.6% ($p<0.05$)，而 SA-np-HAp/PLA 复合材料分别减小了 10.2% ($p<0.05$) 和 5.1% ($p<0.05$)。TGA 测试结果显示，与 np-HAp/PLA 复合材料的

初始分解温度 T_{onset} 和状态极不稳定温度 $T_{50\%}$ 相比，SC-np-HAp/PLA 复合材料分别提高了 7.4% 和 2.6%，而 SA-np-HAp/PLA 复合材料的 T_{onset} 和 $T_{50\%}$ 提高幅度小 (分别提高了 5.6% 和 1.1%)。上述研究结果表明，SC-np-HAp/PLA 复合材料基本满足承载骨的力学性能和体外高温灭菌要求。

(3) 接触角测试结果表明，与 np-HAp/PLA 复合材料和 SA-np-HAp/PLA 复合材料相比，SC-np-HAp/PLA 复合材料具有更为优异的亲水性，有利于细胞的黏附和增殖。

参考文献：

[1] OLSZTA M J, CHENG X, JEE S S, et al. Bone structure and formation: A new perspective[J]. Materials Science and

- [Engineering R: Reports](#), 2007, 58(3-5): 77-116.
- [2] SARANYA N, SARAVANAN S, MOORTHY A, et al. Enhanced osteoblast adhesion on polymeric nano-scaffolds for bone tissue engineering[J]. [Journal of Biomedical Nanotechnology](#), 2011, 7(2): 238-244.
 - [3] ZHENG J, LI Y, SHI M, et al. Microtribological behaviour of human tooth enamel and artificial hydroxyapatite[J]. [Tribology International](#), 2013, 63: 177-185.
 - [4] ZHOU H, LAWRENCE J G, BHADURI S B. Fabrication aspects of PLA-CaP/PLGA-CaP composites for orthopedic applications: A review[J]. [Acta Biomaterialia](#), 2012, 8(6): 1999-2016.
 - [5] GUPTA B, REVAGADE N, HILBORN J. Poly(lactic acid) fiber: An overview[J]. [Progress in Polymer Science](#), 2007, 32(4): 455-482.
 - [6] KANGO S, KALIA S, CELLI A, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites: A review[J]. [Progress in Polymer Science](#), 2013, 38(8): 1232-1261.
 - [7] 杨春瑜, 杨春莉, 田晓红, 等. 改性羟基磷灰石/聚乳酸复合材料制备及其生物相容性评价[J]. [西安交通大学学报](#), 2010, 44(12): 114-118.
YANG C Y, YANG C L, TIAN X H, et al. Preparation and biocompatibility evaluation of modified hydroxyapatite/poly L-lactic acid composites[J]. [Journal of Xi'an Jiaotong University](#), 2010, 44(12): 114-118(in Chinese).
 - [8] ZHANG S, LIU J, ZHOU W, et al. Interfacial fabrication and property of hydroxyapatite/polylactide resorbable bone fixation composites[J]. [Current Applied Physics](#), 2005, 5(5): 516-518.
 - [9] SOMASUNDARAM S. Silane coatings of metallic biomaterials for biomedical implants: A preliminary review[J]. [Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials](#), 2018, 106(8): 2901-2918.
 - [10] ZHANG Q, YIE G, LI Y, et al. Studies on the cyclosporin A loaded stearic acid nanoparticles[J]. [International Journal of Pharmaceutics](#), 2000, 200(2): 153-159.
 - [11] LIU J, ZHENG B, WANG P, et al. Enhanced in vitro and in vivo performance of Mg-Zn-Y-Nd alloy achieved with APTES pretreatment for drug-eluting vascular stent application[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2016, 8(28): 17842-17858.
 - [12] WANG X, SONG G, LOU T. Fabrication and characterization of nano-composite scaffold of PLLA/silane modified hydroxyapatite[J]. [Medical Engineering & Physics](#), 2010, 32(4): 391-397.
 - [13] SUN J, CAO Z, WU L. Polyvinylidene fluoride/silane-treated hydroxyapatite mixed matrix membrane for enzyme capturing[J]. [Colloids and Surfaces B: Biointerfaces](#), 2015, 126: 265-272.
 - [14] DENG C, WENG J, DUAN K, et al. Preparation and mechanical property of poly(s-caprolactone)-matrix composites containing nano-apatite fillers modified by silane coupling agents[J]. [Journal of Materials Science Materials in Medicine](#), 2010, 21(12): 3059-3064.
 - [15] DUPRAZ A, MEER S A T V D, DE WIJN J, et al. Biocompatibility screening of silane-treated hydroxyapatite powders, for use as filler in resorbable composites[J]. [Journal of Materials Science: Materials in Medicine](#), 1996, 7(12): 731-738.
 - [16] KIM K J, WHITE J L, SHIM S E, et al. Effects of stearic acid coated talc, CaCO₃, and mixed talc/CaCO₃ particles on the rheological properties of polypropylene compounds[J]. [Journal of Applied Polymer Science](#), 2004, 93(5): 2105-2113.
 - [17] ZHANG X, LI Q, LI L, et al. Fabrication of hydroxyapatite/stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy[J]. [Materials Letters](#), 2012, 88: 76-78.
 - [18] YANG X, LU X, GE J, et al. Effect of a silane coupling agent on mechanical properties of hydroxyapatite/polycaprolactone composites[J]. [Key Engineering Materials](#), 2007, 361-363: 531-534.
 - [19] GONSALVES J, FERRO J, BARRETO E, et al. Influence of concentration of hydroxyapatite surface modifier agent on bioactive composite characteristics[J]. [Ceramics International](#), 2016, 42(15): 17023-17031.
 - [20] NAIR A, GAUTIERI A, CHANG S W, et al. Molecular mechanics of mineralized collagen fibrils in bone[J]. [Nature Communications](#), 2013, 4: 1724.
 - [21] REY C, COMBES C, DROUET C, et al. Bone mineral: Update on chemical composition and structure[J]. [Osteoporosis International](#), 2009, 20(6): 1013-1021.
 - [22] ZHOU H, LEE J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering[J]. [Acta Biomaterialia](#), 2011, 7(7): 2769-2781.
 - [23] JANDAS P J, MOHANTY S, NAYAK S K. Surface treated banana fiber reinforced poly(lactic acid) nanocomposites for disposable applications[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2013, 52: 392-401.
 - [24] HUANG Z, WAN Y, PENG M, et al. Incorporating nanoplate-like hydroxyapatite into polylactide for biomimetic nanocomposites via direct melt intercalation[J]. [Composites Science and Technology](#), 2019, 185: 107903.
 - [25] LIU S, LI Y, SUN H, et al. Preparation and characterisation of a lamellar hydroxyapatite/polylactic acid composite[J]. [Plastics Rubber & Composites](#), 2019, 48(2): 66-73.
 - [26] LUO H L, LI W, JI D H, et al. One-step exfoliation and sur-

- face modification of lamellar hydroxyapatite by intercalation of glucosamine[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 173: 262-267.
- [27] WAN Y, WU C, ZUO G, et al. Controlled template synthesis of lamellar hydroxyapatite nanoplates as a potential carrier for gene delivery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 156: 238-246.
- [28] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [29] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 压缩性能的测定: GB/T 1041—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of compressive properties: GB/T 1041—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [30] XU H, XIE L, CHEN J B, et al. Strong and tough micro/nano-structured poly(lactic acid) by mimicking the multifunctional hierarchy of shell[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(5): 546-552.
- [31] KOSTOV-KYTIN V V, DYULGEROVA E, ILIEVA R, et al. Powder X-ray diffraction studies of hydroxyapatite and β -TCP mixtures processed by high energy dry milling[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(7): 8664-8671.
- [32] RUAN B, WU P, LAI X, et al. Effects of *Sphingomonas* sp. GY2B on the structure and physicochemical properties of stearic acid-modified montmorillonite in the biodegradation of phenanthrene[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 156: 36-44.
- [33] MILICEVIC D, SULJOVRUJIC E. The influence of the preparation conditions and filler content on thermal properties of poly-L-lactide and hydroxyapatite/poly-L-lactide nanocomposite[J]. *Polymer International*, 2017, 66(9): 1275-1283.
- [34] FUJIMORI H, TOYA H, IOKU K, et al. In situ observation of defects in hydroxyapatite up to 1 200°C by ultraviolet Raman spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 325(4): 383-388.
- [35] LIU S, LI Y, SUN H, et al. Preparation and characterisation of a lamellar hydroxyapatite/polylactic acid composite[J]. *Plastics Rubber and Composites*, 2019, 48(2): 66-73.
- [36] YANG J M, WEN C L, HAO T L. Properties of HTPB based polyurethane membrane prepared by epoxidation method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 183(1): 37-47.
- [37] MARCOMINI A L, REGO B T, SUMAN BRETAS R E. Improvement of the short-and long-term mechanical properties of injection-molded poly(etheretherketone) and hydroxyapatite nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(7): 44476-44490.
- [38] PAN Y S. Surface modification of nanocrystalline hydroxyapatite[J]. *Micro & Nano Letters*, 2011, 6(3): 129-130.
- [39] ZUO G, WAN Y, MENG X, et al. Synthesis and characterization of a lamellar hydroxyapatite/DNA nanohybrid[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 470-475.
- [40] LI Y, WENG W. Surface modification of hydroxyapatite by stearic acid: characterization and in vitro behaviors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008, 19(1): 19-25.
- [41] JIANG L Y, XIONG C D, CHEN D L, et al. Effect of n-HA with different surface-modified on the properties of n-HA/PLGA composite[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 72-78.
- [42] LAM R, QUARONI L, PEDERSON T, et al. A molecular insight into the nature of crystallographic mismatches in self-assembled fibrillar networks under non-isothermal crystallization conditions[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(2): 404-408.
- [43] SALEM H, ABDELRAHIM M, EID K A, et al. Nanosized rods agglomerates as a new approach for formulation of a dry powder inhaler[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2011, 6(2): 311-320.
- [44] WANG X, LI Y, JIE W, et al. Development of biomimetic nano-hydroxyapatite/poly(hexamethylene adipamide) composites[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(24): 4787-4791.
- [45] LIAO J G, WANG X J, ZUO Y, et al. Surface Modification of nano-hydroxyapatite with silane agent[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(1): 145-149.
- [46] RAN X, YU X, HE J, et al. Molecular mechanism of nano-hydroxyapatite surface changes from hydrophilic to hydrophobic[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(17): 5355-5359.
- [47] DIAO H, SI Y, ZHU A, et al. Surface modified nano-hydroxyapatite/poly(lactide acid) composite and its osteocyte compatibility[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32(7): 1796-1801.
- [48] FANG Z, FENG Q. Improved mechanical properties of hydroxyapatite whisker-reinforced poly(L-lactic acid) scaffold by surface modification of hydroxyapatite[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2014, 35: 190-194.
- [49] RAKMAE S, RUKSAKULPIWAT Y, SUTAPUN W, et al. Effect of silane coupling agent treated bovine bone based carbonated hydroxyapatite on in vitro degradation behavior and bioactivity of PLA composites[J]. *Materials Science*

- and Engineering C, 2012, 32(6): 1428-1436.
- [50] ZHU J, UHL F M, MORGAN A B, et al. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability[J]. [Chemistry of Materials](#), 2001, 13(12): 4649-4654.
- [51] NAIR K M, THOMAS S, GROENINCKX G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres[J]. [Composites Science and Technology](#), 2001, 61(16): 2519-2529.
- [52] LEE J H, PARK T G, PARK H S, et al. Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold[J]. [Biomaterials](#), 2003, 24(16): 2773-2778.
- [53] CHOW W S, LOK S K. Thermal properties of poly(lactic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites[J]. [Journal of Thermal Analysis and Calorimetry](#), 2009, 95(2): 627-632.
- [54] PAUL M A, ALEXANDRE M L, DEGÉE P, et al. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: Thermal and morphological study[J]. [Polymer](#), 2003, 44(2): 443-450.
- [55] MARTIN O, AVÉROUS L. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems[J]. [Polymer](#), 2001, 42(14): 6209-6219.
- [56] DAY M, NAWABY A V, LIAO X. A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites[J]. [Journal of Thermal Analysis & Calorimetry](#), 2006, 86(3): 623-629.
- [57] WANG H, SUN X, SEIB P. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate[J]. [Journal of Applied Polymer Science](#), 2001, 82(7): 1761-1767.
- [58] SZUSTAKIEWICZ K, GAZIŃSKA M, KRYSZAK B, et al. The influence of hydroxyapatite content on properties of poly(L-lactide)/hydroxyapatite porous scaffolds obtained using thermal induced phase separation technique[J]. [European Polymer Journal](#), 2019, 113: 313-320.
- [59] SANJAY S L, ANNASO B G, CHAVAN S M, et al. Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: A review[J]. [Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology](#), 2012, 2(2): 76-94.