

# $G_{(f)}$ /HA-CS 复合材料的制备及性能研究

沈基显<sup>1</sup>, 黄剑锋<sup>1,2</sup>, 曹丽云<sup>1</sup>, 曾燮榕<sup>2</sup>, 熊信柏<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

(2. 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

**摘要:** 以羟基磷灰石-壳聚糖(HA-CS)为基体, 玻璃纤维  $G_{(f)}$  为增强相, 采用原位杂化法制备短玻璃纤维增强 HA-CS 基生物复合材料。研究交联剂、羟基磷灰石含量和玻璃纤维含量对复合材料性能的影响。采用红外吸收光谱、扫描电子显微镜和万能材料试验机对材料的结构和性能进行表征。结果表明: 原位杂化法能制备性能较好的复合材料; 用戊二醛交联改性复合材料可以明显增加其韧性和弯曲强度, 使复合材料抗弯曲强度提高 16%; 当 CS/HA=10/1(质量比)和玻璃纤维含量为 1.5%时复合材料抗折强度达到极大值 84.47 MPa; 随玻璃纤维含量的增加, 复合材料的断裂面由平整向多层断裂变化, 材料的韧性有所提高。

**关键词:**  $G_{(f)}$ /HA-CS 复合材料; 玻璃纤维; 交联剂; 弯曲强度

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)09-1642-04

玻璃纤维(glass fiber,  $G_{(f)}$ )是一种性能优异的无机非金属材料。它是以玻璃球或废旧玻璃为原料经高温熔制、拉丝、络纱、织布等工艺, 最后形成各类产品。玻璃纤维单丝的直径从几个微米到二十几个微米, 通常作为复材料中的增强材料、电绝缘材料和绝热保温材料、电路基板等, 因其具有拉伸强度高、弹性系数高、吸水性小、耐热、与树脂接着性良好、价格便宜等优异性能, 所以被广泛应用于国民经济各个领域。壳聚糖(Chitosan, CS)在医学上有广泛的生物医学用途, 如术后防粘连膜、药物控制释放载体、毒物吸附分离剂、骨科修复支架等。但是有关其作为三维棒材、板材的研究很少。张建湘<sup>[1]</sup>等制备了壳聚糖接骨钉, 抗张强度达 43.3 MPa, 剪切强度为 46 MPa, 而其它力学性能没有进一步报道。

羟基磷灰石(HA)是天然骨组织的重要组成部分, 因其良好的骨传导性和骨诱导作用常被用作骨替代材料。近年来的研究表明, 将 CS 与 HA 复合, 有助于提高 CS 材料的强度, 提高材料的骨结合能力和生物相容性<sup>[2]</sup>。涂献玉<sup>[3]</sup>等的研究成果证明碳纤维增强的壳聚糖材料有很好的生物相容性。此外, 万涛<sup>[4]</sup>等人曾用玻璃纤维增强聚甲基丙烯酸甲酯/羟基磷灰石复合材料, 也取得较好的效果。本工作则探索性地采用短玻璃纤维来增强壳聚糖/羟基磷灰石, 研究不同工艺因素对  $G_{(f)}$ /HA-CS 复合材料结构与性能的影响, 并取

得了较为理想的效果。

## 1 实验

称取一定量的玻璃纤维用剪刀剪短后备用。取适量处理过的玻璃纤维置于盛有 40 mL 2%(体积分数)乙酸溶液的烧杯中, 按钙磷摩尔比为 1.67 的比例加入  $Ca(NO_3)_2$ 、 $K_2HPO_4$  两种药品, 放在超声波清洗仪中强烈搅拌, 待药品溶解完全和玻璃纤维分散完全后, 加入干壳聚糖粉末配制成 3%(质量分数)的乙酸溶液后, 再向 3%的壳聚糖溶液加入氨基含量为 1%的戊二醛溶液强烈搅拌, 静置脱泡 3 h, 然后把脱泡后的溶液倒入特制的模具中。把模具放在质量分数为 5%的 NaOH 凝固液中浸泡 48 h, 将形成的凝胶放在 60 °C 的真空干燥箱中干燥、固化。所得试样经打磨、抛光后, 采用 VECTOR22 型红外光谱仪(IR)进行官能团分析测试; 采用 PT-1036PC 型万能材料试验机测试复合材料的力学性能; 用 JSM-5800 型扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的断面显微形貌进行分析。

## 2 结果与讨论

图 1 为所制备复合材料的红外光谱分析图。可以看出, 在 1046.40, 585.72  $cm^{-1}$  处的特征峰为  $[PO_4]$  基团的吸收峰, 其来源于复合材料中的羟基磷灰石纳米粉体。在 1287.17  $cm^{-1}$  处的吸收峰为  $[NH_2]$  基团的特征峰, 是

收稿日期: 2008-10-06

基金项目: 陕西省自然科学基金; 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0893); 深圳市特种功能材料重点实验室开放基金(0701)

作者简介: 沈基显, 男, 1983 年生, 硕士生, 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021, E-mail: 06shenjixian@sust.edu.cn; 通讯作者: 黄剑锋, 博士, 教授, 029-86168803, E-mail: huangjf@sust.edu.cn

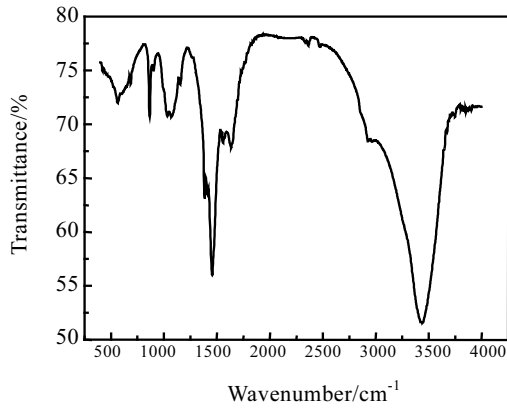


图 1 备复合材料的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of as-prepared composite

壳聚糖特征官能团。由图可知, 戊二醛交联壳聚糖在 1599 cm<sup>-1</sup>附近 δ<sub>(N-H)</sub> 弯曲振动吸收峰明显减弱, 而在 1642~1658 cm<sup>-1</sup>附近 ν<sub>(C=N)</sub> 伸缩振动吸收峰有所增强。在 1037, 781 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为玻璃纤维的特征吸收峰, 这些分析结果说明所制备的复合材料由玻璃纤维、戊二醛交联壳聚糖和羟基磷灰石三相所组成的。

图 2 为戊二醛交联 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料的位移-载荷关系。从图 2a 中得出, 材料的位移随载荷增大而增加, 基本呈线性变化当载荷增至最大值后, 材料发生了脆性断裂。从图 2b 可以看出, 当位移为 0.5~1.75 mm 时, 位移随载荷增大而线性增大, 当位移大于 1.75 mm 时, 曲线出现只有位移增大而载荷几乎不变的屈服平台。说明交联改性材料具有优异的韧性。这是因为, 戊二醛是壳聚糖的高效交联剂, 戊二醛中 -CHO 与壳聚糖中的 -NH<sub>2</sub> 在室温下就可以发生交联反应。当只加入 HA 时, HA 颗粒分布在 CS 基质中, 二者之间以及 CS 分子之间仅仅靠吸附、氢键等弱相互作用, 从而导致界面粘结力较弱; 向 4% 的壳聚糖溶液加入氨基含量 1% 的戊二醛溶液会导致壳聚糖溶液粘度增大, 壳聚糖溶液变成胶状物, 流动困难, 无法用原位法制备样品。而向 3% 的壳聚糖溶液加入氨基含量为 1% 的戊二醛溶液仍能保持其流动性, 能够用原位法制备样品。同时, 采用本体交联与 HA 复合协同增强技术时, 在戊二醛交联下形成网状结构, HA 颗粒则是分布在网状 CS 基质中, 颗粒表面吸附分子后也可以与基质发生交联, 提高了粒子与基质之间的界面作用力。

表 1 是加入戊二醛后 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料的弯曲强度和挠度。两组实验样品的成分组成都是 HA/CS=0.1、玻璃纤维的含量为 1%。当加入交联剂戊二醛之后, 复合材料的弯曲强度有明显的提高, 复合

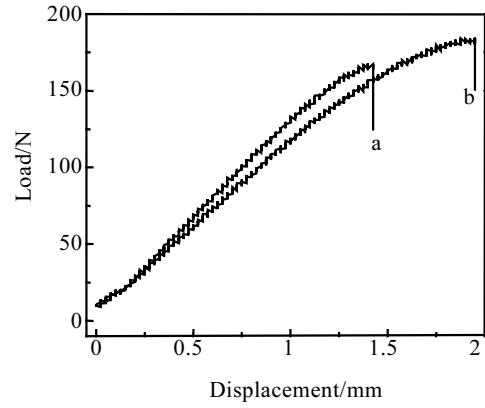


图 2 戊二醛交联 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料位移-载荷曲线

Fig.2 Curve of load and displacement: (a) composites without cross-linking and (b) composites modified by cross-linking

表 1 加入戊二醛后 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料的抗弯曲强度和挠度

Table 1 Influence of the glutaraldehyde on bend strength and deflection of G<sub>(f)</sub>/HA-CS composites

Properties	No cross linkage	Cross linkage
Bend strength/MPa	66.17	78.78
Deflection/mm	1.45	1.95

材料的抗弯曲强度达到了 78.78 MPa, 较没有加戊二醛的复合材料提高了 16%, 复合材料的挠度也有明显的增大, 说明交联剂提高了复合材料的韧性。

图 3 为 HA/CS 质量比对 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料抗弯强度的影响。从图中可以看出, 随着 HA 质量分数的增加, 复合材料的抗弯强度也逐渐增大。在 HA/CS 为 0~0.1 范围内时, 试样的抗弯强度呈线性增加的关系, 当 HA/CS 增加到 0.1 时, 试样的抗弯强度达到最大值 78.77 MPa。复合材料抗弯强度的增加是由于壳聚糖通过胺基与金属离子之间的相互作用可以形成壳聚糖-金属螯合物<sup>[5]</sup>。复合材料 IR 光谱分析中壳聚糖的酰胺 I (1655 cm<sup>-1</sup>) 和酰胺 II (1599 cm<sup>-1</sup>) 谱带均向低波数方向移动, 这可能是壳聚糖中的 -NH<sub>2</sub> 与羟基磷灰石中的 -OH 之间的氢键作用以及 -NH<sub>2</sub> 和 Ca<sup>2+</sup> 之间的螯合作用引起的。继续增大羟基磷灰石(HA)的含量, 复合材料的抗弯强度开始呈现下降的趋势。这主要是由于适量 HA 微粒的存在, 在复合材料受力过程中, 基体与分散相界面呈脱离状态, 这时分散相粒子周围引起空化, 吸收能量, 从而起到对复合材料的增强作用。而随着 HA 含量的增加, 分散无机粒子数量上升, 分布不均匀, 部分粒子会团聚在一起, 形成较大的颗粒。而这些大的颗粒会成为材料内部的缺陷, 导致复合材料的抗弯强度急剧下降。

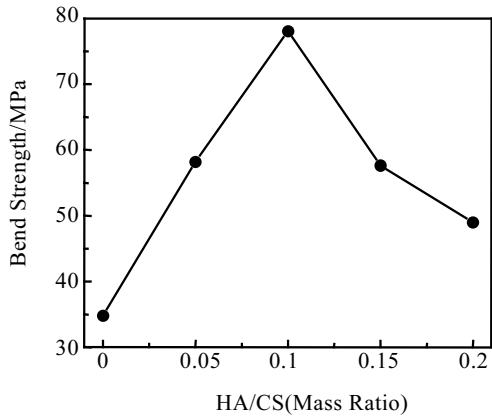


图 3 HA/CS 质量比对 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料抗弯曲强度的影响 (纤维含量=1%)

Fig.3 Relationship between HA/CS and bend strength of the G<sub>(f)</sub>/HA/CS composites (fiber mass fraction=1%)

图 4 是 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料抗弯曲强度与玻璃纤维含量关系图。可以看出，随着纤维含量的增加，试样的抗弯强度也逐渐增大，当玻璃纤维含量达到 1.5% 时，复合材料的抗弯强度达到最大值 84.47 MPa。这是因为纤维增强复合材料的力学性能不仅取决于增强纤维和基体的特性，同时与纤维和基体间的界面结合强度有关。在复合材料受到外力的过程中，由于纤维和基体界面的协同作用，能够把应力转移到增强纤维上去，也正是由于这种载荷转移，使纤维在复合材料中起到一定的增强作用，同时增加了复合材料断裂时所需要的功，从而提高复合材料的抗弯强度。继续增加纤维含量，试样的抗弯强度呈现下降趋势。这是

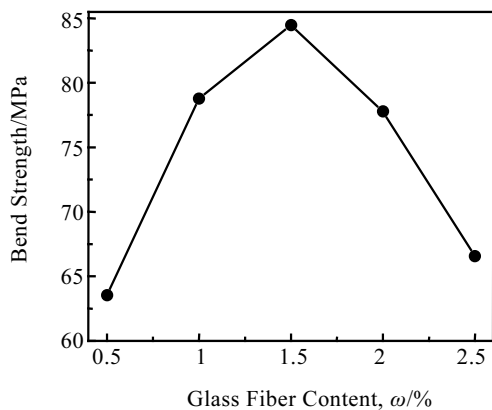


图 4 G<sub>(f)</sub>/HA-CS 复合材料抗弯曲强度与玻璃纤维含量的关系  
Fig.4 Relationship between fiber mass fraction and bend strength of the G<sub>(f)</sub>/HA-CS composites (HA/CS=1:10, mass ratio)

由于纤维含量过高时，纤维在基体中会难以均匀分散，可能产生部分团聚现象，从而影响了增强纤维与基体间的界面结合，导致了复合材料的抗弯强度的下降。

图 5 为不同玻璃纤维含量复合材料试样断裂面的 SEM 照片。由图 5a 可知，当纤维质量分数为 0.5% 时，纤维在 HA/CS 基体中的含量很少，断裂面十分平整，并且没有发现气泡等缺陷，这说明所采取的合成工艺是合适的。从图 5b 中可以看出，当玻璃纤维质量分数为 1.5% 时，纤维在 HA/CS 基体中分布均匀，且没有发现气泡等缺陷；试样断裂后仅有少量纤维因被拔出而留下的孔洞以及纤维被部分拔出后断裂的现象，同时，断裂面层次分明，说明纤维与基体的结合是一个较好的界面结合，玻璃纤维起到了增强、增韧的效果。当材料受到外力作用时，基体可将外力有效的转移到纤维与基体间的界面上，缓解了基体的受力，提高了整个复合材料的强度和韧性。再由图 5c 可知，随着纤

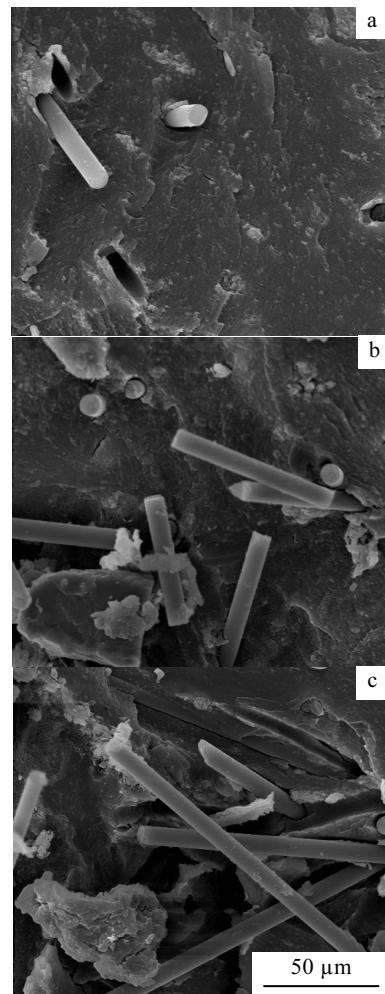


图 5 不同纤维含量复合材料试样断面的 SEM 照片  
Fig.5 SEM images of the fractured surfaces with different fiber mass fraction: (a) 0.5%, (b) 1.5%, and (c) 2.5%

维含量的继续增加, 复合材料断裂面呈现粗糙表面形貌, 基体发生多处断裂, 断裂形式表现为典型的韧性断裂, 在受到外力的过程中, 纤维从基体拔出相对比较困难, 从而可以吸收大量的能量, 使得复合材料的韧性得到了进一步提高, 这也与邹俭鹏<sup>[6]</sup>等人的研究结果类似。与此同时, 由于纤维含量较高引起纤维的团聚, 复合材料的致密度有所降低, 使得试样的抗弯强度有所下降, 这与图4的力学性能分析相一致。

### 3 结 论

1) 原位杂化法能制备出性能较好的  $G_{(f)}$ /HA-CS 复合材料, 用戊二醛交联改性复合材料可以明显增加其韧性和强度, 使复合材料抗弯曲强度提高了16%。

2) 随着 HA 质量分数的增加, 复合材料的抗弯曲强度呈现先增大后减小的变化规律, 当 HA/CS=0.1(质量比)时复合材料抗弯曲强度达到极大值 78.77 MPa; 随玻璃纤维含量增加, 复合材料的断裂面由平整向多层断裂变化, 材料的韧性有所提高, 复合材料的抗弯曲强度也呈现先增大后减小的变化规律, 当玻璃纤维含量达到 1.5%

时, 复合材料的抗弯曲强度达到最大值 84.47 MPa。

### 参考文献 References

- [1] Zhang Jianxiang(张建湘), Tang Jian(汤 健), Xu Bin(徐 斌) *et al. Journal of Biomedical Engineering*(生物医学工程杂志)[J], 1998, 15: 179
- [2] Itoh S, Kikuchi M, Takakuda K *et al. Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2001, 54: 445
- [3] Tu Xianyu(涂献玉), Gao Lin(高 林) *et al. Journal of Yangtze University*(长江大学学报)[J], 2005(2): 44
- [4] Wan Tao(万 涛), Yan Yuhua(阎玉华), Chen Bo(陈 波) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(5): 935
- [5] Wang Xin (王 新), Liu Lingrong (刘玲蓉), Zhang Qiqing (张其清). *Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery*(中国修复重建外科杂志)[J], 2005, 16(3): 213
- [6] Zou Jianpeng(邹俭鹏), Ruan Jianming(阮建明), Huang Boyun(黄伯云) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2005, 22(5): 39

## Preparation and Properties of $G_{(f)}$ /HA-CS Composites

Shen Jixian<sup>1</sup>, Huang Jianfeng<sup>1,2</sup>, Cao Liyun<sup>1</sup>, Zeng Xierong<sup>2</sup>, Xiong Xinbo<sup>2</sup>

(1. Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

(2. Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Glass fiber reinforced chitosan-hydroxyapatite (HA-CS) composites ( $G_{(f)}$ /HA-CS) were prepared by a *in-situ* precipitation process. The influences of the cross linker, HA mass fraction and fiber mass fraction on the structure and flexural strength of the composites were investigated. The structures and properties of the as-prepared composites were characterized by IR, SEM and universal test machine. The results show that the composites with good performances can be obtained by employing the *in-situ* hybrid process; the toughness of the composites modified by glutaric dialdehyde cross-linking can be remarkably increased, and their flexural strength can be improved by 16% to an optimum value of 84.47 MPa when the monomer ratio (CS/HA) reaches 10/1 and the fiber mass fraction reaches 1.5%. With the increase of glass fiber mass fraction, the microstructure of fractured surfaces changes from smooth to crapy. It can be inferred that the toughness of the composites is improved.

**Key words:**  $G_{(f)}$ /HA-CS composites; glass fiber; cross-linking; bend strength

Biography: Shen Jixian, Candidate for Master, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: 06shenjixian@sust.edu.cn; Corresponding Author: Huang Jianfeng, Ph. D., Professor, Tel: 0086-29-86168803, E-mail: huangjf@sust.edu.cn