

聚乙烯醇/明胶/纳米羟基磷灰石复合材料 热塑加工性能研究*

杨玉军 陈 宁** 王 琪

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 结合固相剪切碾磨技术(S³M),以胶原纤维(Col)在熔融挤出过程中原位降解成明胶(Gel),通过 Gel 与聚乙烯醇(PVA)分子间形成氢键复合增塑 PVA,改善聚乙烯醇/纳米羟基磷灰石(PVA/n-HA)复合材料的热塑加工性能.采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、示差扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)、X 射线衍射仪(XRD)和高压毛细管流变仪等研究了复合材料的结构与热塑加工性能.结果表明,通过 S³M 技术实现了 n-HA 在 PVA 基体中的均匀分散;FTIR 表明 Gel 与 PVA 间形成了氢键作用和部分接枝反应;Gel 和 PVA 分子间的氢键作用使 PVA/Gel/n-HA 复合材料的初始分解温度提高到 287.6 °C,改善了 PVA 的热稳定性,PVA 的结晶度由纯 PVA 的 58.2% 降低到复合材料中的 24.5%,使其熔点降低至 130.5 °C,拓宽了 PVA/n-HA 复合材料的加工范围,获得超过 140 K 的热塑加工窗口. Gel 有效降低了 PVA/n-HA 复合材料表观黏度,改善了 PVA/n-HA 复合材料的热塑加工性能.

关键词 聚乙烯醇, 纳米羟基磷灰石, 明胶, 热塑加工

聚乙烯醇/纳米羟基磷灰石(PVA/n-HA)复合材料具有优异的生物活性和良好力学性能等,是一种性能优良的新型人工软骨修复材料^[1].由于 PVA 难以熔融加工,目前 PVA/n-HA 复合材料的制备多基于溶液法,如溶液共混^[2]、原位合成法^[3,4]等.溶液法中 n-HA 填充量较低,制备工艺复杂,难以获得具有复杂结构的三维制件,一定程度上限制了其应用.课题组结合固相剪切碾磨(S³M)^[5-7]和分子复合技术^[8-10]成功实现了 PVA/n-HA 复合材料的热塑加工^[11,12].但随 n-HA 含量的提高,PVA/n-HA 复合材料熔体黏度大,加工性能较差,需进一步改善 PVA/n-HA 复合材料的热塑加工性能.明胶(Gel)是由胶原部分水解得到的一种氨基酸组成与胶原相同但分子量分布很宽的多肽分子混合物.我们课题组^[13]前期通过反应性挤出加工制备了 PVA/Gel 复合材料,通过 Gel 与 PVA 的羟基形成氢键作用和部分酯化接枝反应增塑 PVA,可改善 PVA 的热塑加工性能.

本文在此基础上,结合固相剪切碾磨、分子复合和反应性挤出加工,在 PVA/n-HA 复合材料中

引入 Gel,通过 Gel 对 PVA 的增塑作用,改善 PVA/n-HA 复合材料的热塑加工性能.采用 SEM、FTIR、DSC、TG、XRD、高压毛细管流变仪等研究了 PVA/Gel/n-HA 复合材料的结构与热塑加工性能,为制备新型人工软骨修复用 PVA/n-HA 复合材料提供实验基础.

1 实验部分

1.1 原料

聚乙烯醇(PVA),平均聚合度 1750,醇解度 99.9%,中国石化集团四川维尼纶厂;纳米羟基磷灰石(n-HA),生物试剂,平均粒径 20 nm,南京都莱生物技术有限公司;胶原蛋白纤维(Col),纤维状,平均粒径 243.3 μm,长径比 6.8,四川大学清洁制革国家工程实验室;蒸馏水.

1.2 样品制备

将 PVA、Col 和 n-HA 按一定比例(PVA 与 Gel 的质量比固定为 7:3,以 PVA/Gel 作为复合基体材料,n-HA 含量依次为 9 wt%、17 wt%、23 wt% 和 28 wt%)混合,在室温下于磨盘型力化学反应

* 2013-11-29 收稿,2014-02-14 修稿;国家自然科学基金国际合作专项(项目号 2013DFG52300, 2010DFA54460)资助.

** 通讯联系人,E-mail:ningchen@scu.edu.cn

器^[5]中共碾磨,制得 PVA/Col/n-HA 复合粉体,碾磨过程中产生的热量由循环冷却水带出.将碾磨后的 PVA/Col/n-HA 复合粉体加入一定比例蒸馏水,混合均匀,溶胀 48 h.采用 JH-30-25 单螺杆挤出机熔融挤出制备 PVA/Gel/n-HA 复合材料.

1.3 测试及表征

采用美国 FEI 公司 Inspect F 型扫描电子显微镜(SEM)观察 n-HA 粉体及复合材料淬断面形貌,加速电压 20 kV 或 5 kV;采用美国 Thermo Scientific 公司 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)采集复合材料红外光谱,KBr 混合粉末压片,测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次,分辨率 4 cm^{-1} ;采用美国 TA 公司 Q50 型热失重分析仪(TGA)测试复合材料热稳定性,升温速率 10 K/min ,温度范围,室温约 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2 流速 50 mL/min ;采用 NETZSCH DSC 204 F1 型热分析仪研究改性 PVA 体系中 PVA 的熔融行为,准确称取 6 mg 左右改性 PVA 样品,置于高压不锈钢坩埚中,用约 $5 \text{ N}\cdot\text{m}$ 的力矩将坩埚密封,使其可以承受 10 MPa 的压力,以保证在测试过程中水蒸汽不会从坩埚中泄漏, N_2 流速 50 mL/min ,升温速率 10 K/min ,温度范围,室温 $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$.采用丹东方园仪器厂 DX-1000 型 X 射线衍射仪(XRD)测试复合材料的结晶结构. $\text{CuK}\alpha$ 辐射源,Ni 滤波,管电压 40 kV ,管电流 25 mA ,测定波长 0.154 nm ,扫描范围 $2\theta = 5.0^\circ \sim$

80.0° ,扫描速度 $0.02 \text{ (}^\circ\text{)/s}$.采用英国 Malvern 公司的 Rosand RH7D 型高压毛细管流变仪测试复合材料的流变性能,毛细管直径 1.0 mm , $L/D = 16$,测试温度为 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $155 \text{ }^\circ\text{C}$,剪切速率为 $100 \sim 3000 \text{ s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 PVA/Gel/n-HA 复合材料中 n-HA 的分散性

图 1 为 n-HA 和 PVA/Gel/n-HA 复合材料的 SEM 图.图 1(a)可以看出,n-HA 为不规则纳米粒子,易团聚成较大颗粒,不利于其在 PVA 基体中均匀分散.图 1(b)和 1(c)分别为常规熔融挤出制备的 PVA/Gel/n-HA 复合材料和将 PVA、Col 和 n-HA 经固相力化学反应器共碾磨再熔融挤出制备的 PVA/Gel/n-HA 复合材料的断面形貌,对比图 1(b)和 1(c)可以看出,常规熔融方法制备的 PVA/Gel/n-HA 复合材料中 n-HA 分散不均匀,团聚现象严重,而经固相剪切碾磨后制备的 PVA/Gel/n-HA 复合材料在磨盘型力化学反应器强大的粉碎、分散、混合等多重作用下,n-HA 粒子均匀地分散在 PVA 基体中.通过固相剪切碾磨,显著改善了 n-HA 在 PVA 基体中的分散性,为制备均匀分散的高性能 PVA 基纳米复合材料提供实验基础.

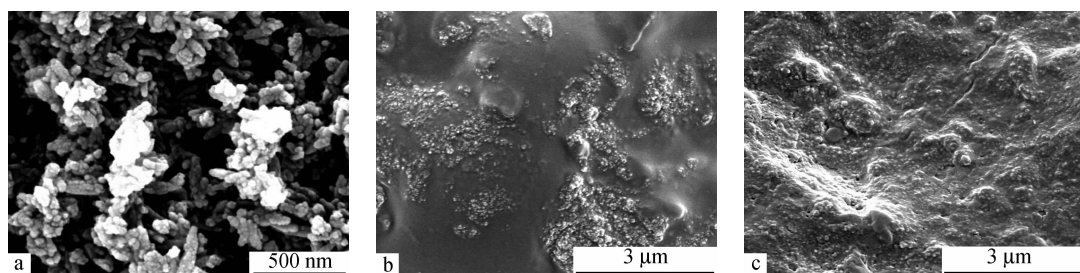


Fig. 1 SEM photographs of n-HA (a) and fracture surface of PVA/Gel/n-HA composites with 28% n-HA (b) unmilled and (c) milled

2.2 PVA/Gel/n-HA 复合材料的红外表征

课题组前期研究工作通过 SEM 和聚丙烯酰胺凝胶电泳法(SDS-PAGE)证明胶原纤维(Col)经反应性挤出可完全降解成明胶(Gel),通过调节反应性加工条件可实现胶原纤维的可控降解,在加工温度为 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 时得到分子量约 100 kDa 的明胶^[13].图 2 为 PVA、n-HA、PVA/Gel 和 PVA/Gel/n-HA 复合材料红外光谱图,其主要特征吸收峰列于表 1.如图 2 和表 1 所示,PVA 谱图中,

3383 cm^{-1} 处为 PVA 的 OH 特征吸收峰; 1141 cm^{-1} 和 1096 cm^{-1} 分别对应 PVA 晶区和非晶区的 C-O 伸缩振动峰.Gel 红外光谱中 3411 cm^{-1} 处为酰胺 A 带, 3080 cm^{-1} 为酰胺 B 带,酰胺 I 带、酰胺 II 带及酰胺 III 带分别在 1656 cm^{-1} 、 1545 cm^{-1} 、 1243 cm^{-1} , COO^- 特征峰在 1407 cm^{-1} ^[14].经反应性加工所得 PVA/Gel 复合材料体系中,Gel 的酰胺 A 带、酰胺 I 带蓝移,酰胺 II 带红移,说明 Gel 的 $-\text{NH}_2$ 与 PVA 的 $-\text{OH}$ 形成氢键作用^[15, 16].同

时, PVA/Gel 及 PVA/Gel/n-HA 复合材料在约 1740 cm^{-1} 出现新的吸收峰, 归属于 Gel 中 $-\text{COOH}$ 与 PVA 的 $-\text{OH}$ 在反应性挤出过程中产生的酯化反应^[13], 只是在此温度下接枝率较低, 峰强度较弱。

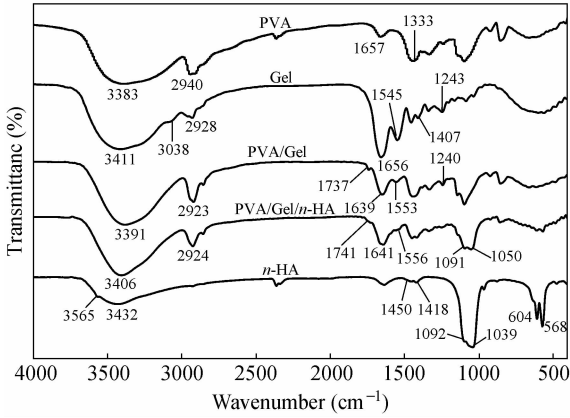


Fig. 2 FTIR of n-HA, PVA, Gel, PVA/Gel and PVA/Gel/n-HA composites

Table 1 FTIR band assignments of the Gel, PVA/Gel and PVA/Gel/n-HA composites

Assignments	Observed vibration frequencies (cm^{-1})		
	Gel	PVA/Gel	PVA/Gel/n-HA
Amide A and(or) $\nu(\text{OH})$	3411	3391	3406
Amide B	3080	—	—
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2928	2923	2924
Amide I	1656	1639	1641
Amide II	1545	1553	1556
$\nu(\text{COO}^-)$	1407	—	—
Amide III	1243	1240	—
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (ester bands)	—	1737	1741
$\nu(\text{C}-\text{O})$ (crystalline area)	—	1140	1140
$\nu(\text{C}-\text{O})$	—	1094	1091

2.3 PVA/Gel/n-HA 复合材料的结晶性能

图 3 为 PVA、n-HA、PVA/Gel、PVA/n-HA 及 PVA/Gel/n-HA 复合材料的 XRD 谱图。PVA 在 $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ 有 6 个晶面特征衍射峰, 分别为 11.2° (100 晶面)、 16.1° (001 晶面)、 19.2° ($10\bar{1}$ 晶面)、 20.1° (101 晶面)、 22.8° (200 晶面) 和 40.3° ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 、111、 $2\bar{1}0$ 、210 晶面衍射的复合峰)^[17], 经计算机软件计算, 可知纯 PVA 的结晶度为 58.2%。Gel 为非晶聚合物, 只在 $2\theta \approx 22^\circ$ 处有 1 个宽峰。PVA/Gel 复合材料中, PVA 在 19.2° 和 20.1° 特征衍射峰强度减弱, 而 PVA (101) 晶面衍射峰与 PVA 沿分子间氢键方向的分子链间界面密切相关^[18], 说明堆砌在一起的 PVA 分子链数目减少。这是因为经反应性挤出制备的 PVA/Gel 复合材

料中, PVA 与 Gel 达到分子水平相容, Gel 具有肽链的特殊结构, 其分子链上的氨基、羧基等可与 PVA 的羟基形成氢键^[13, 16], 可替代 PVA 自身分子内、分子间氢键, 且 PVA 的羟基还可与 Gel 产生部分酯化反应, 形成了接枝改性 PVA, 带有较大侧基取代基的接枝 PVA 难以规整排列, 使 PVA 结晶不完善, 结晶度降低至 36.5%。n-HA 晶体特征衍射峰有 $2\theta \approx 25.8^\circ$ (002 晶面)、 31.8° (211 晶面)、 32.9° (112 晶面)、 34.0° (300 晶面)、 46.8° (222 晶面) 和 49.5° (213 晶面) (JCPDS, No. 09-432), 其中 $2\theta \approx 30^\circ \sim 34^\circ$ 出现的 n-HA 衍射峰表明, 其在生理环境中能表现出生物活性^[19]。而 PVA/n-HA、PVA/Gel/n-HA 复合材料的 XRD 谱图包含了 n-HA 和 PVA 的特征衍射峰, 且 $2\theta \approx 30^\circ \sim 34^\circ$ 范围内 n-HA 衍射峰的位置和强度未产生明显变化, 说明热塑加工未破坏 n-HA 粉体的生物活性。但 PVA/n-HA 复合材料谱图中, 19.3° 和 20.1° 处 PVA 的特征衍射峰强度减弱, 这是因为 n-HA 中羟基与 PVA 羟基的氢键作用及 n-HA 粒子的空间位阻效应限制了 PVA 分子链的运动能力, 破坏了 PVA 分子链的规整排列, 使 PVA 的结晶度降低 (35.4%)。而 PVA/Gel/n-HA 复合材料中, PVA 与 Gel、PVA 与 n-HA、Gel 与 n-HA 都形成氢键作用^[15], 以及 n-HA 的位阻效应使 PVA 结晶度进一步降低 (24.5%)。

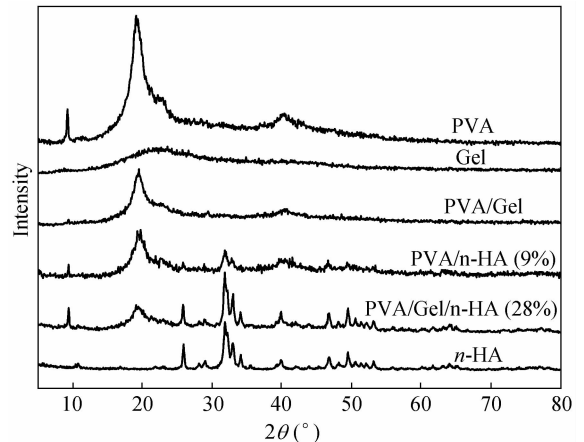


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of PVA, PVA/Gel, PVA/n-HA and PVA/Gel/n-HA composites

2.4 PVA/Gel/n-HA 复合材料的热性能

图 4 为 PVA、Gel、PVA/Gel 和 PVA/Gel/n-HA 复合材料的 TGA 曲线。从 PVA 的 TGA 曲线可看出, PVA 在 $230 \sim 350^\circ\text{C}$ 有一个明显的失重过程, 对应于 PVA 羟基受热发生消除反应脱水

分子、形成不饱和双键的过程^[20]. 干态明胶的初始分解温度(失重率 5%) 约为 215 °C, 热稳定性略低于 PVA, 最大分解速率温度约 315 °C, 残碳量较高(600 °C 时约 28%). 而 PVA/Gel 复合材料中, PVA 消除反应明显向高温偏移, 说明 Gel 提高了 PVA 热稳定性. 如前所述, Gel 与 PVA 经反应性挤出后可达分子水平相容, Gel 与 PVA 形成氢键, 取代 PVA 自身分子内、分子间氢键, PVA 的羟基更多地与 Gel 中氨基、羧基等形成氢键得以稳定, 使其参与消除反应的自由羟基数减少, 且 PVA 与 Gel 形成的接枝改性 PVA 也减少了 PVA 羟基脱除机率, 提高 PVA 热稳定性. PVA/n-HA 复合材料中 PVA 的失重过程减缓, 这是因为 PVA 的羟基与 n-HA 中羟基的氢键作用以及 n-HA 的热阻隔作用保护了 PVA 侧羟基, 使其难以进行消除反应. PVA/Gel/n-HA 复合材料中, Gel、n-HA 和 PVA 三者之间都存在氢键作用, 使材料热稳定性进一步提高, 当 n-HA 含量为 28% 时, PVA/Gel/n-HA 复合材料的初始分解温度达 287.6 °C, 比 PVA 初始分解温度 233.6 °C 提高 54.0 K.

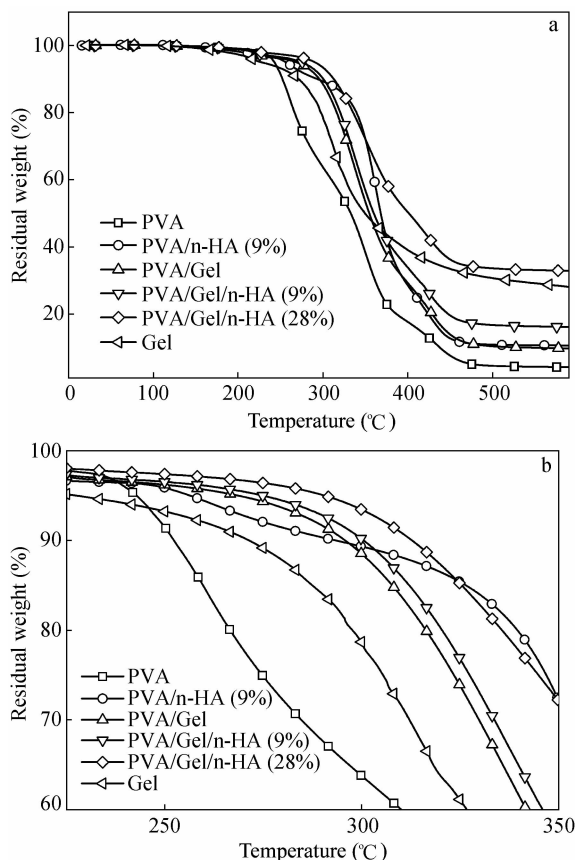


Fig. 4 TGA curves of PVA, Gel, PVA/Gel, PVA/n-HA and PVA/Gel/n-HA composites: (a) original thermograms and (b) enlarged thermograms

图 5 为 PVA、PVA/n-HA、PVA/Gel 及 PVA/Gel/n-HA 复合材料的高压 DSC 曲线. 高压密封坩埚可模拟实际热塑加工过程中的高压密封环境, 测得实际加工熔点^[9, 11, 12]. 表 2 列出了复合材料中 PVA 初始分解温度(T_d)、熔点(T_m)及热塑加工窗口($T_d - T_m$). 可以看出, 纯 PVA 的分解温度与熔点接近, 无热塑加工窗口; 而 PVA/Gel 及 PVA/Gel/n-HA 复合材料中 PVA 熔点 T_m 降至 135 °C 以下, Gel 不仅提高了 PVA 的热稳定性, 还降低了 PVA 的熔点, 使其熔点远低于其初始分解温度, 为 PVA/n-HA 复合材料提供了超过 140 K 的热塑加工窗口.

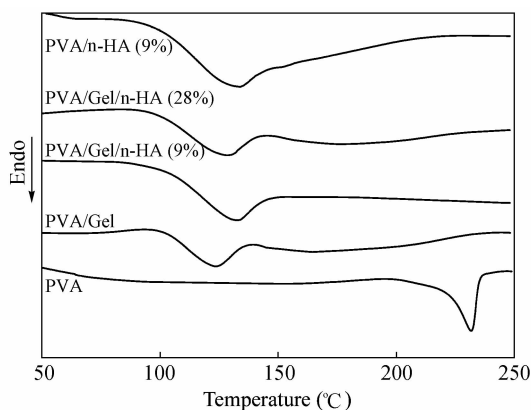


Fig. 5 DSC curves of PVA, PVA/Gel, PVA/n-HA and PVA/Gel/n-HA composites using high-pressure stainless steel pans

Table 2 Thermal properties of PVA, PVA/n-HA, PVA/Gel and PVA/Gel/n-HA composites

Sample	T_m (°C)	T_d (°C)	$T_d - T_m$ (°C)
PVA	231.6	233.6	2.0
PVA/n-HA (9%)	134.1	246.4	112.3
PVA/Gel	123.4	267.7	144.3
PVA/Gel/n-HA (9%)	132.3	275.3	143.0
PVA/Gel/n-HA (28%)	130.5	287.6	157.1

2.5 PVA/Gel/n-HA 复合材料的流变性能

图 6 为 PVA/n-HA、PVA/Gel 及 PVA/Gel/n-HA 复合材料在 145 °C 下熔体表观黏度与剪切速率的关系曲线. 由图 6 可知, PVA 基复合材料均表现出剪切变稀现象, 属于假塑性流体. Gel 的加入, 明显降低了 PVA/n-HA 复合材料的表观黏度, 且当 n-HA 含量为 28% 时, PVA/Gel/n-HA 复合材料表观黏度仍低于 PVA/n-HA 复合材料表观黏度. 这是因为 Gel 肽链中的羟基、羧基等与 PVA 的羟基形成氢键作用, 减弱了 PVA 自身分子内、分子间氢键, PVA 分子链运动能力提高, PVA/

n-HA 复合材料表观黏度降低. Gel 对 PVA/n-HA 复合材料有很好的增塑作用,可作为一种清洁、高效的 PVA/n-HA 复合材料增塑剂,有效解决 n-HA 含量较高时 PVA/n-HA 复合材料黏度大,热塑加工性能较差的问题.

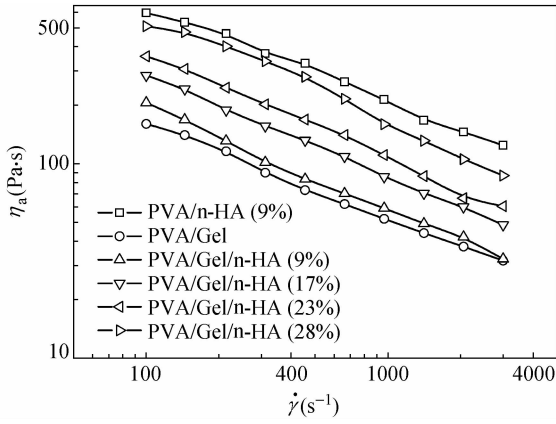


Fig. 6 Dependence of apparent viscosity on shear rate of PVA/n-HA and PVA/Gel/n-HA composites at 145 °C

图 7 (a)、7 (b)、7 (c) 分别为 PVA/n-HA、PVA/Gel 和 PVA/Gel/n-HA 复合材料在不同温度下表观黏度与剪切速率的关系曲线,通过

Arrhenius 公式计算出复合材料的黏流活化能如图 7 (d) 所示. 黏流活化能反映了聚合物黏度变化的温度敏感性,黏流活化能越大,聚合物熔体黏度对温度越敏感. 图中 PVA/n-HA 复合材料的黏流活化能随剪切速率增大而逐渐降低,而 PVA/Gel 复合材料的流动活化能随剪切速率升高先降低后略升高,其原因可能是,在采用高压毛细管流变仪测试 PVA/Gel 复合材料流变性能时,在较低剪切速率下,PVA 与 Gel 分子链的氢键作用随剪切速率的增加被破坏,减少了体系中动态物理交联点的浓度,且随剪切应力增加,部分 PVA 分子链间的几何学缠结点也被破坏,两者共同作用降低了聚合物分子链段跃迁的位垒,使其黏流活化能降低;由于高压毛细管测试聚合物熔体黏度方法的特点,PVA/Gel 在料筒中的停留时间逐渐增加,PVA 与 Gel 可形成较多的酯化接枝反应,使其化学交联点增加,流动活化能又略有升高. PVA/Gel/及 PVA/Gel/n-HA 复合材料的黏流活化能均高于 PVA/n-HA 复合材料活化能,即 Gel 的加入使复合材料表观黏度对温度的敏感性增加,说明加工过程中可通过调节温度来实现 PVA/Gel/n-

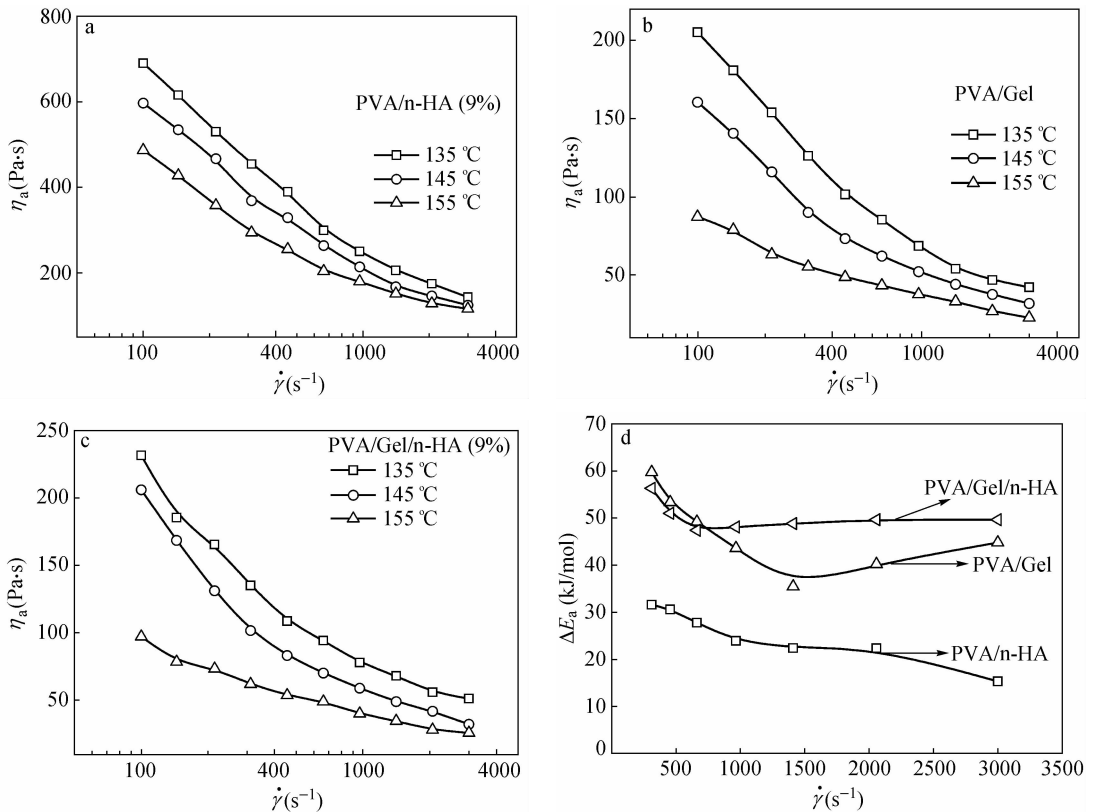


Fig. 7 Dependence of apparent viscosity on shear rate of PVA/n-HA (a), PVA/Gel (b) and PVA/Gel/n-HA (c) composite at different temperatures and flow activation energy (d) of PVA/n-HA, PVA/Gel and PVA/Gel/n-HA composites at different shear rates

HA 复合材料的稳定加工,另外也对加工过程中的温度控制提出了更高要求.

3 结论

结合固相剪切碾磨技术,并以胶原在熔融挤出过程中原位降解为 Gel 对 PVA/n-HA 复合材料增塑,制备了 PVA/Gel/n-HA 复合材料.在固相力化学反应器强大的粉碎、分散、混合等多重作用下,实现了 n-HA 在 PVA 基体中的良好分散;PVA 的羟基与 Gel 中的氨基、羧基等形成氢键,以及

PVA 的羟基与 Gel 中羧基产生酯化反应,形成部分改性 PVA,使 PVA 中发生消除反应的自由羟基数减少,减缓了 PVA 羟基消除反应,提高了 PVA 热稳定性;Gel 与 PVA 形成的氢键限制了 PVA 分子链的规整排列,降低了 PVA 的结晶度和熔点,为 PVA/Gel/n-HA 复合材料提供了超过 140 K 的热塑加工窗口;Gel 可有效降低 PVA/n-HA 复合材料的表观黏度,解决了 n-HA 含量较高时 PVA/n-HA 复合材料加工性能较差的问题,为制备 PVA/n-HA 复合材料提供一种新方法.

REFERENCES

- Zheng Y D, Lv H X, Wang Y J, Lu H D, Liu Q, Xi T F. *Biomed Mater*, 2009, 4: 1 ~ 7
- Xu Fenglan(许凤兰), Li Yubao(李玉宝), Wang Xuejiang(王学江), Zuo Yi(左奕), Han Jing(韩劲). *J Funct Mater(功能材料)*, 2004, 35(4): 509 ~ 512
- Pan Y S, Xiong D S. *J Mater Sci*, 2010, 45: 5495 ~ 5501
- Wang Yingjun(王迎军), Liu Qing(刘青), Zheng Yudong(郑裕东), Wu Gang(吴刚). *Chinese Journal of Biomedical Engineering(中国生物医学工程学报)*, 2005, 24(2): 150 ~ 153
- Xu Xi(徐僖), Wang Qi(王琪). *Mechanochemical Reactor(力化学反应器): China*, 95111258. 9 [P]. 2001-04-19
- Xu X, Wang Q, Kong X A. *Plast, Rubber Compos*, 1996, 25(3): 152 ~ 158
- Wang Qi(王琪), Lu Canhui(卢灿辉), Xia Hesheng(夏和生). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2013, (9): 35 ~ 49
- Bekturov E A, Bimedina L A. *Adv Polym Sci*, 1981, 41: 99 ~ 147
- Wang Qi(王琪), Li Li(李莉), Chen Ning(陈宁), Liu Yuan(刘渊), Bai Shibing(白时兵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, 9(9): 932 ~ 938
- Wang Qi(王琪), Li Li(李莉), Chen Ning(陈宁), Bai Shibing(白时兵). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2014, 30(2): 192 ~ 197
- Wang Xi(王郗), Yang Yujun(杨玉军), Li Li(李莉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (10): 1247 ~ 1252
- Chen Xiao(陈晓), Chen Ning(陈宁), Wang Qi(王琪). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2013, (6): 26 ~ 32
- Liu Y S, Wang Q, Li L. *J Soc Leath Tech Ch*, 2012, 96: 106 ~ 113
- Wang Jianhua(王建华), Wei Yali(卫亚丽), Wen Zonghe(文宗河), He Jianchuan(何建川). *Chemistry(化学通报)*, 2004, (7): 482 ~ 486
- Asran A S, Henning S, Michler G H. *Polymer*, 2010, 51: 868 ~ 876
- Wang F, Guo E Y, Song E M, Zhao P, Liu J J. *Adv Biosci Biotechnol*, 2010, 1: 185 ~ 189
- Assender H E, Windle A H. *Polymer*, 1998, 39: 4295 ~ 4302
- Hong P D, Chen J H, Wu H L. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69(12): 2477 ~ 2486
- Wu G, Su B, Zhang W, Wang X. *Mater Chem Phys*, 2008, 107: 364 ~ 369
- Holland B J, Hay J N. *Polymer*, 2001, 42: 6775 ~ 6783

Thermal-Processing Properties of Poly(vinyl alcohol)/ Gelatin/Nano-hydroxyapatite Composites

Yu-jun Yang, Ning Chen^{*}, Qi Wang

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Poly(vinyl alcohol)/gelatin/nano-hydroxyapatite (PVA/Gel/n-HA) composites were prepared based on solid state shear milling technology (S^3M) and plasticization of gelatin obtained by *in situ* degradation of collagen during extrusion. The structure and thermal-processing properties of the composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and high pressure capillary rheometry. The results showed that n-HA particles were well dispersed in PVA based matrix by S^3M technology. And strong hydrogen bonds formed between PVA and Gel, which may replace the self-inter and intra hydrogen bonds of PVA. The hydrogen bonds not only improved the thermal stability of PVA and increased the initial thermal decomposition temperature (287.6 °C) of PVA/Gel/n-HA composite, but also decreased the crystallinity degree (about 24.5%) of PVA so that the melting point (130.5 °C) was much lower than its initial thermal decomposition temperature, obtaining the thermal processing windows over 140 K. The gel significantly reduced the apparent viscosity of PVA/n-HA composites and improved the thermal processing properties, offering a new way to prepare PVA/n-HA bioactive composite.

Keywords Poly(vinyl alcohol), Nano-hydroxyapatite, Gelatin, Thermal processing

* Corresponding author: Ning Chen, E-mail: ningchen@scu.edu.cn