

学校编码: 10384  
学号: 20720071150025

分类号\_\_\_\_\_密级  
UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

壳聚糖基复合棒材的制备及改性研究

Preparation and Modification of Chitosan-based composite

Rods

谢鹏辉

指导教师姓名: 胡晓兰 副教授  
专 业 名 称: 高分子化学与物理  
论文提交日期: 2010年 月  
论文答辩时间: 2010年 月  
学位授予日期: 2010年 月

答辩委员会主席:  
评 阅 人:

2010年 月

# **Preparation and Modification of Chitosan-based composite Rods**



A Thesis Presented for Master of Science  
in Xiamen University

by

**XIE Penghui**

**Advisor: HU Xiaolan**

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

2010

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 医用植入材料研究现状</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 生物陶瓷.....	1
1.1.2 医用金属材料.....	3
1.1.3 医用高分子材料.....	4
1.1.3.4 可降解高分子生物材料的生物相容性研究.....	7
<b>1.2 壳聚糖的生物医学应用研究</b> .....	<b>8</b>
1.2.1 甲壳素/壳聚糖的结构.....	9
1.2.2 壳聚糖作为生物医用材料的特性.....	9
1.2.3 壳聚糖的生物活性.....	10
1.2.4 壳聚糖类材料在生物医学上的应用.....	12
<b>1.3 论文研究目的及主要内容</b> .....	<b>14</b>
参考文献.....	16
<b>第二章 聚乳酸纤维增强壳聚糖棒材的研究</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1 引言</b> .....	<b>25</b>
<b>2.2 实验</b> .....	<b>26</b>
2.2.1 原料.....	26
2.2.2 样品制备及测试.....	26
<b>2.3 结果与讨论</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 原位沉析法制备壳聚糖三维棒材.....	27
2.3.2 原料红外结构分析.....	28
2.3.3 聚乳酸纤维形貌表征.....	28
2.3.4 棒材形貌.....	29
2.3.5 壳聚糖的分子量.....	30
2.3.6 聚乳酸纤维含量对复合棒材力学性能的影响.....	30
2.3.7 聚乳酸纤维长度对复合材料力学性能的影响.....	31
2.3.8 复合材料弯曲断裂行为.....	33
2.3.9 复合材料微观形貌分析.....	34
2.3.10 潜在骨替代材料性能比较.....	35
<b>2.4 本章小结</b> .....	<b>35</b>
参考文献.....	37
<b>第三章 壳聚糖纤维增强壳聚糖棒材的研究</b> .....	<b>39</b>
<b>3.1 引言</b> .....	<b>39</b>
<b>3.2 实验</b> .....	<b>40</b>
3.2.1 原料.....	40

3.2.2 样品制备及测试.....	40
<b>3.3 结果与讨论</b> .....	40
3.3.1 原料的红外结构.....	40
3.3.2 复合棒材的抗冲强度.....	41
3.3.3 复合棒材的压缩强度.....	42
3.3.4 复合棒材的动态热机械分析.....	44
3.3.5 壳聚糖纤维增强壳聚糖棒材微观形貌分析.....	45
<b>3.4 本章小结</b> .....	47
<b>参考文献</b> .....	48
<b>第四章 溶析法制备羟基磷灰石/壳聚糖复合棒材的研究</b> .....	49
<b>4.1 引言</b> .....	49
<b>4.2 实验</b> .....	50
4.2.1 原料.....	50
4.2.2 样品制备及测试.....	50
<b>4.3 结果与讨论</b> .....	51
4.3.1 磷酸钙盐微纤维和羟基磷灰石的微观形貌分析.....	51
4.3.2 磷酸钙盐和羟基磷灰石的红外结构分析.....	52
4.3.2 羟基磷灰石结构表征和形成机理.....	53
4.3.2.1 羟基磷灰石的结构表征.....	53
4.3.2.2 羟基磷灰石的形成机理.....	55
4.3.3 羟基磷灰石含量对复合棒材力学性能的影响.....	57
4.3.4 羟基磷灰石/壳聚糖复合棒材微观形貌分析 .....	59
<b>4.4 本章小结</b> .....	61
<b>第五章 壳聚糖棒材湿态弯曲强度的研究</b> .....	65
<b>5.1 引言</b> .....	65
<b>5.2 实验</b> .....	66
5.2.1 原料.....	66
5.2.2 样品的制备及测试.....	66
<b>5.3 结果与讨论</b> .....	67
5.3.1 壳聚糖棒材中水的存在形式及影响.....	67
5.3.2 壳聚糖棒材 SBF 模拟体液浸泡后的表面形貌 .....	68
5.3.3 壳聚糖棒材/复合棒材的吸水率 .....	70
5.3.4 壳聚糖棒材的乙酰化对吸水率的影响.....	71
5.3.5 壳聚糖原料的酰化.....	72
5.3.6 壳聚糖棒材湿态弯曲强度测试及其机理分析.....	74
5.3.7 壳聚糖棒材的表面涂覆.....	75
5.3.8 棒材湿态弯曲强度的表征.....	76
5.3.9 壳聚糖棒材氟化改性的探索.....	77
<b>5.4 本章结论</b> .....	78
<b>参考文献</b> .....	80
<b>第六章 论文主要结论与创新点</b> .....	83

6.1 论文主要结论.....	83
6.2 论文创新点.....	84
<b>硕士期间发表的论文</b> .....	<b>85</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>86</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 medical implant materials</b> .....	1
1.1.1 Bioceramic .....	1
1.1.2 Medical Metallic Materials .....	3
1.1.3 Medical Polymer Materials .....	4
<b>1.2 Biomedical Applications of Chitosan</b> .....	8
1.2.1 Chitin / Chitosan structure .....	9
1.2.2 Chitosan properties as a biomedical material .....	9
1.2.3 The biological activity of chitosan.....	10
1.2.4 The applications of Chitosan in biomedical applications .....	12
<b>1.3 Objectives and plans of this work</b> .....	14
<b>References</b> .....	16
<b>Chapter 2 Study on Reinforcing Modification of Chitosan Rod by PLA Fiber</b> .....	25
<b>2.1 Introduction</b> .....	25
<b>2.2 Experimental</b> .....	26
2.2.1 Materials .....	26
2.2.2 Sample preparation and testing.....	26
<b>2.3 Results and discussion</b> .....	27
2.3.1 Preparation of chitosan rod by in-situ precipitation.....	27
2.3.2 IR structural analysis of raw materials.....	28
2.3.3 Characterization of PLA fiber morphology .....	28
2.3.4 Rod morphology .....	29
2.3.5 Molecular weight of chitosan.....	30
2.3.6 Effects of fiber content on mechanical properties of composite rod .....	30
2.3.7 Effects of fiber length on mechanical properties of composite rod .....	31
2.3.8 Bending fracture behavior of composite.....	33
2.3.9 Analysis of composite microstructure.....	34
2.3.10 Comparison of potential bone substitute materials.....	35
<b>2.4 Conclusions</b> .....	35
<b>References</b> .....	37
<b>Chapter 3 Study on Reinforcing Modification of Chitosan Rod by chitosan Fiber</b> .....	39



<b>3.1 Introduction</b> .....	39
<b>3.2 Experimental</b> .....	40
3.2.1 Materials .....	40
3.2.2 Sample preparation and testing .....	40
<b>3.3 Results and discussion</b> .....	40
3.3.1 The infrared structure of raw materials .....	40
3.3.2 The impact strength of composite rod .....	41
3.3.3 The compressive strength of composite bar .....	42
3.3.3.1 Effects of fiber content on mechanical properties of composite rod .....	42
3.3.3.2 Effects of fiber length on mechanical properties of composite rod .....	43
3.3.4 Dynamic Mechanical Analysis .....	44
3.3.5 microstructure analysis of chitosan rod .....	45
<b>3.4 Conclusions</b> .....	47
<b>References</b> .....	48

## **Chapter 4 In-situ Reinforced Hydroxyapatite/chitosan Composite**

### **Rods via a Solution-crystallization Method** .....

<b>4.1 Introduction</b> .....	49
<b>4.2 Experimental</b> .....	50
4.2.1 Materials .....	50
4.2.2 Sample preparation and testing .....	50
<b>4.3 Results and discussion</b> .....	51
4.3.1 microstructure analysis of Calcium phosphate and hydroxyapatite micro-fiber .....	51
4.3.2 The infrared of Calcium phosphate and hydroxyapatite .....	52
4.3.2 Hydroxyapatite characterization and formation mechanism .....	53
4.3.2.1 Characterization of hydroxyapatite .....	53
4.3.2.2 The formation mechanism of hydroxyapatite .....	55
4.3.3 Effects of HA content on mechanical properties of composite rod .....	57
4.3.3.1 Effects of HA content on Bending properties of composite rod .....	57
4.3.3.2 Effects of HA content on compressive properties of composite rod .....	58
4.3.3.2 Effects of HA content on impact properties of composite rod .....	59
4.3.4 Hydroxyapatite / chitosan composite rod morphology analysis .....	59
<b>4.4 Conclusions</b> .....	61

### **Chapter 5 Study on Wet Bending Strength of Chitosan Rods** .....

<b>5.1 Introduction</b> .....	65
<b>5.2 Experimental</b> .....	66
5.2.1 Materials .....	66
5.2.2 Sample preparation and testing .....	66
<b>5.3 Results and discussion</b> .....	67
5.3.1 Water in the chitosan rod .....	67
5.3.2 SBF immersion test .....	68

5.3.3 Water absorption .....	70
5.3.4 Effect of Acetylated on the water absorption of chitosan rod.....	71
5.3.5 Acylation of chitosan materials.....	72
5.3.6 Wet bending strength test and Mechanism .....	74
5.3.7 The surface coating of chitosan rod .....	75
5.3.8 Wet bending strength of the chitosan rod.....	76
5.3.9 fluoride modified chitosan rod.....	77
<b>5.4 Conclusions</b> .....	78
<b>References</b> .....	80
<b>Chapter 6 Conclusions and Innovative Points</b> .....	83
<b>6.1 Conclusions</b> .....	83
<b>6.2 Innovative points</b> .....	84
<b>Papers</b> .....	85
<b>Acknowledgements</b> .....	86

厦门大学博士论文摘要库

## 摘要

本文在原位沉析法制备壳聚糖棒材的基础上，通过加入聚乳酸纤维、壳聚糖纤维、羟基磷灰石等方法对壳聚糖基体进行力学性能改性，并利用 SEM 对复合材料的微观形貌进行分析，结合红外、XRD 等探讨了复合材料的改性机理；本文还采用化学改性和物理涂覆的方法改善棒材的湿态力学性能。

为了提高壳聚糖棒材的力学性能，本文利用原位沉析法制备了聚乳酸纤维/壳聚糖复合棒材，对复合棒材的微观形貌进行分析发现，应用此成型方法，聚乳酸纤维和壳聚糖基体间形成良好的界面连接，在棒材沉析过程中，聚乳酸纤维的表面还会因氢键等作用与壳聚糖基体产生一定的物理吸附作用。复合棒材的弯曲强度和弯曲模量得到有效提高。

研究了壳聚糖纤维增强壳聚糖复合棒材的力学性能及其增强机理，研究表明：随着壳聚糖长度的增加，复合棒材压缩强度呈直线上升，当壳聚糖纤维长度为 18mm 时，压缩强度达到 (78MPa)，相比于壳聚糖基体 (48MPa) 提高了 62.5%。当壳聚糖纤维含量为 14% 时压缩强度达到最大值 (72MPa)，与纯壳聚糖棒材 (48MPa) 相比，提高了 50%；复合棒材的抗冲强度随着壳聚糖纤维含量的提高逐步增强，当壳聚糖含量为 14% 时，复合棒材的抗冲强度达到  $5.9 \text{ J/cm}^2$ ，相比未添加壳聚糖纤维的基体棒材，抗冲强度提高了 195%，提升幅度明显。

本文还利用低温水溶液均相沉积法制备了磷酸钙盐微纤维，将其溶解在乙酸，后在碱凝固液中析晶形成 10-60 $\mu\text{m}$  的晶粒，XRD 证实此溶析法制得的晶体为羟基磷灰石，并用 SEM 对晶体形貌进行了表征，分析了转化机理。进一步制备了此羟基磷灰石改性壳聚糖棒材，XRD 结果表明在壳聚糖棒材中，羟基磷灰石并未发生结构转变。用 SEM 对棒材断面形貌分析可以看出，有效地解决了简单混合填充羟基磷灰石使其分散不均匀和界面薄弱导致增强作用不好的问题，在成型过程中，羟基磷灰石随壳聚糖棒材的凝固过程从溶液状态析晶，与壳聚糖基体形成了非常好的界面镶嵌作用，使复合棒材的力学性能大幅度提高。加之自制 HA\* 颗粒是由众多细小的微晶粒聚集而成，其疏松而多孔的结构相对于市购 HA 的大单晶颗粒，具有更高的比表面积，对壳聚糖基体的吸附能力更强，更有利于形成良好的界面，使力学性能提高。

本文还对壳聚糖棒材疏水改性做了探索研究，分别研究了壳聚糖原料酰化改

性和壳聚糖棒材酰化改性对吸水率和湿态弯曲强度的影响,并且研究了聚己内酯的涂覆对湿态弯曲强度的影响。得到结论如下:(1)壳聚糖棒材的乙酰化可以明显降低吸水率,改善其湿态弯曲强度。(2)棒材的涂覆是一种操作简单、效果显著的改善棒材湿态力学性能的方法,本实验中,在棒材的表面涂覆一层疏水膜可起到阻断CS分子与体液环境直接接触的作用,有效地阻止CS棒材的溶胀,从而在一段时期内保持其力学强度。

**关键词:** 壳聚糖; 羟基磷灰石; 湿态强度

## Abstract

In this paper, on the base of chitosan rod prepared by in-situ precipitation, the mechanical properties of chitosan rod were improved by adding chitosan fibers, polylactic acid fibers or hydroxyapatite. The fracture surface morphologies of the composites were observed by SEM, and combined with IR and XRD, the modification mechanisms of the composite materials were discussed. The anti-water of chitosan rod was improved by chemical modification and coating.

In order to improve the mechanical properties of chitosan rod, the PLA fibers were filled into matrix. The composite rod form a good interface connections in precipitation process, and the polylactic acid fiber and chitosan matrix have certain physical adsorption by the hydrogen bonding. The bending strength and modulus of composite rod were greatly improved.

Chitosan fibers were filled into chitosan matrix to enhance the mechanical properties. Studies show that: with the length of chitosan increased the compression strength of composite rods were straight up, when the chitosan fiber length is 18mm , the compressive strength reached (78MPa), compared to chitosan matrix (48MPa) increased 62.5%. When the chitosan fiber content of 14%, the maximum compressive strength (72MPa) increased 50% compared to the pure chitosan rod (48MPa). The impact strength of composite bars increased gradually increase with the increased of chitosan fiber content, when the chitosan fibers content of 14%, the rod's impact strength of composite was  $5.9 \text{ J/cm}^2$ , compared with no added chitosan fiber matrix bar, increased by 195%.

A homogeneous hydroxyapatite reinforced chitosan composite rod was fabricated via a solution-crystallization transformation of calcium phosphate microfibril crystal. The calcium phosphate microfibrils were prepared by a homogeneous low-temperature deposition method in aqueous solution. The calcium phosphate microfibrils were dissolved in acetic acid, and then hydroxyapatite crystals were obtained in the sodium hydroxide solution through crystallization. X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were performed to

characterize structure and morphology of the calcium phosphate microfibrils and the hydroxyapatite crystals. Moreover, the transformation mechanism from calcium phosphate to hydroxyapatite was also discussed. Chitosan rod was prepared via in-situ precipitation processing, and then hydroxyapatite/chitosan (marked as HA\*/CS) composite rod was prepared by the solution-crystallization transformation on the base of in-situ precipitation. The results of SEM revealed that the dimension of the hydroxyapatite crystals were about 10-40 $\mu$ m in chitosan matrix. The hydroxyapatite crystals were dispersed uniformly in the chitosan matrix composite rods and formed mosaiclike structure, which led to significant improvement in mechanical properties of the HA\*/CS composite rods. This in-situ enhanced hydroxyapatite / chitosan rod would have broad applications in bioabsorbable fixation materials.

This article also studied the hydrophobically modified of chitosan rod. The water absorption and wet bending strength were improved via acylation of chitosan and chitosan rod, and the method of PCL coating to improve wet bending strength was also studied. Results were as follows: (1) Water absorption of acetylated chitosan rod were significantly reduced, and the wet bending strength was improved. (2) the coating was a simple, effective improvement in the wet mechanical properties of the chitosan rods. CS matrix was blocked with body fluids by the hydrophobic membrane, which effectively prevented the swelling of CS rod ,and maintain the mechanical strength of chitosan rod.

**Key words:** Chitosan; Hydroxyapatite(HA); Wet mechanical property.

## 第一章 绪论

生物材料 (biomedical material) 也称为生物医学材料,是指以医疗为目的,用于与生物组织接触以形成功能的无生命的材料<sup>[1]</sup>。自 19 世纪 80 年代以来,以医疗、保健、增进生活质量、造福人类为目的的生物材料取得了快速的发展。目前较活跃的研究内容有用于人工心脏、人工血管和人工心脏瓣膜<sup>[2]</sup>的高抗凝血材料<sup>[3]</sup>;用于人工骨<sup>[4]</sup>、人工关节、人工种植牙的生物陶瓷和玻璃<sup>[5]</sup>;用于骨科修补及矫形外科的钛及其合金;用于局部控制释放的药物载体<sup>[6,7]</sup>的高分子材料等。

我国生物医用材料产业基础薄弱,生物医用材料及器械产品单一,技术落后,科研与产业脱节,70-80%要依靠进口。目前,植入体内的技术含量高的生物医用材料产品约 80%为进口产品。常用的生物医用材料产品约 20%为进口产品,2002 年进口产品约 100 亿元人民币,此外还有大量的医用级原材料大多需要进口。近年来,国家认识到加强研究开发生物医用材料的重要性,在国家以及地方的各项科技计划中,加以强调。如在《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006-2020 年)》中,就明确提出了生物医用材料的研究与发展属于重点领域以及优先主题。

用于骨折治疗中的骨折内固定材料隶属于生物医用材料范畴,是材料学与医学交叉研究的热点。在 2004 年国内一次权威的骨科学术会议上,专家们曾推论说,我国的骨折用具年市场总量大约为 130 万-140 万副之间,年均增长率约 12%。随着竞技体育的普及,自然灾害的频繁发生,汽车车祸的增加,以及人口的老龄化,骨折病人呈上升趋势,骨折的治疗与研究日益受到重视。同时,骨折内固定材料也得到了大力发展。

### 1.1 医用植入材料研究现状

目前,应用植入材料的研究主要集中在:(1)生物陶瓷;(2)医用金属材料;(3)医用高分子材料。

#### 1.1.1 生物陶瓷

生物陶瓷又称生物医用非金属材料,从广义上讲包括陶瓷、玻璃、碳素等主要构成成分为无机非金属材料及其制品,与高分子材料和金属材料相比,生物陶

瓷在人体内极其稳定，压缩强度高，对生物组织有良好的相容性与亲和性，且耐腐蚀，无毒副作用几乎看不到与生物组织的排斥反应，因而受到人们的普遍关注<sup>[8,9]</sup>，是近年来研究较多且进展较快的领域。目前的研究主要集中在具有特异性功能的活性材料，良好的力学性能且促进组织生长的功能材料，具有生物体组织结构的复合材料<sup>[10]</sup>，高抗凝血功能的医用碳素材料，以磷酸盐为基体材料的生物活性陶瓷<sup>[11,12]</sup>是目前生物陶瓷研究中最活跃的领域。

根据陶瓷在体内与组织的反应，可以把其分为三类：惰性生物陶瓷，可降解生物陶瓷，活性生物陶瓷。

惰性生物陶瓷主要有氧化物生物陶瓷（Al、Ti、Zr 等的氧化物）、非氧化物生物陶瓷（硼化物、氮化物、碳化物、硅化物等）及碳材三类，其中氧化铝应用最为广泛。但这类惰性陶瓷，首先是不能降解，其次是表面不能沉积成骨细胞，表面需先形成纤维组织隔层，与骨组织的生物相容性不好。

可降解陶瓷是一种暂时性的骨替代材料，植入体内后逐渐被吸收，同时新生骨逐渐长入而替代之。磷酸三钙是目前广泛使用的合成降解陶瓷，但强度不够，只能用于非负重部位的骨修复<sup>[13]</sup>。

生物活性陶瓷主要有骨水泥，羟基磷灰石，煅烧骨等，其主要优点是随时间修复延长，种植体表面发生动态变化，表面形成与骨组织能够化学结合的生物性羟基磷灰石。其中用途最广泛的是羟基磷灰石（HA）。

羟基磷灰石是一种表面生物活性陶瓷膜含有能与人体组织发生键合的羟基基团，其化学成分、晶体结构与构成人体骨骼的无机盐相同，植入人体后，能诱导骨组织生长，对植入物的固定起积极作用。Jarcho<sup>[14]</sup>研究了羟基磷灰石与骨的结合过程，发现羟基磷灰石植入骨组织后，通过外延生长可与骨形成牢固的化学键结合，即骨性结合。羟基磷灰石植入体与骨界面的结合强度可达到甚至超过植入体或骨自身的结合强度。发生断裂时往往是发生在陶瓷或骨的内部，而不是在界面上。羟基磷灰石在界面上，只在细胞外发生反应，可为骨的迁移提供生物相容的界面，即具有引导成骨的性能。

羟基磷灰石还对大部分人体蛋白质具有亲和性，在水溶液和体液中基本保持稳定。但纯羟基磷灰石的力学强度不足，尤其是抗折强度和断裂韧性不符合要求，不能单独用于负重骨的骨折治疗。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库