

文章编号: 0529-6579 (1999) 03-0043-05

聚乳酸/羟基磷灰石复合材料的研究^{*}

I. 超细微羟基磷灰石的合成及表面处理

薄颖慧, 廖凯荣, 卢泽俭, 郑臣谋

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用水热反应法合成了超细微羟基磷灰石 (HA), 研究了晶化时间对 HA 微晶尺寸的影响。结果表明, 反应时间增长, 沿 c -轴的微晶尺寸略有增大, 沿 a -轴的微晶尺寸不变。FTIR 分析表明, HA 晶胞中不存在 OH^- 之间的强烈氢键作用, 但支持 OH^- 与 PO_4^{3-} 存在弱的氢键的结论。用聚乳酸、棕榈酸、三甲基-氯硅烷分别对 HA 进行表面处理, 显著改善了 HA 粒子在有机介质中的分散性, 其中以聚乳酸改性的效果最好。

关键词: 羟基磷灰石; 微晶尺寸; 表面处理; 聚乳酸

中图分类号: O 631.22 **文献标识码:** A

聚乳酸 (PLA) 具有良好的生物相容性, 在生物体内可降解吸收, 医学上可作为内植材料使用。但 PLA 的力学强度较低, 不能满足对力学性能要求较高的骨损伤部位的固定和治疗。用自增强工艺对高分子量的聚左旋乳酸 (PLLA) 加工成型, 可大幅度提高最终产品的力学强度, 但工艺复杂, 技术要求较高。用超细微 (粒径 $< 0.1 \mu\text{m}$) 刚性无机粒子与有一定韧性的塑料复合, 不但不降低原有塑料的刚性, 而且可赋予最终材料较好的韧性, 这也是获得高性能材料的有效途径, 是近年塑料增强改性研究和开发的热点。羟基磷灰石 (HA) 是骨骼的主要成分, 与生物体有很好的相容性。因此, 通过 HA 与 PLA 共混复合开发性能独特的生物相容性优良的内植材料已引起人们的重视^[1-3], 但至今未见超细微 HA 与 PLA 复合增强的报道。

共混复合增强的效果取决于刚性无机粒子的大小、粒子在塑料基体中的分散性以及粒子与塑料基体间的界面结合。本文报道超细微 HA 的制备及表面处理, 后者的目的是提高超细微 HA 粒子在 PLA 基体中的分散性和增强两者界面间的粘结力。文献中关于 HA 的制备方法很多, 具有微晶结构的超细微 HA 的制备, 主要有湿法^[4] 和水热反应法^[5,6], 但两者并无本质上的区别。我们的试验表明, 在水热反应法中, 只要温度为 100°C , 原料中 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 为 10/6 和维持反应体系一定的 pH 值, 可以获得结晶性良好的平均粒径小于

^{*} 基金项目: 广东省自然科学基金 (970160, 960020) 资助项目

收稿日期: 1998-10-12 作者简介: 薄颖慧, 女, 1973 年生, 硕士研究生 通讯联系人: 廖凯荣.

0.1 μm 超细微 HA. 本文研究了在该反应温度下反应时间对反应产物微晶尺寸的影响, 并对产物进行了表面处理试验, 获得了具有良好分散性的超细微 HA.

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: AR, 上海化学试剂二厂; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$: AR, 汕头市化学试剂厂; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: AR, 广州化学试剂厂; 聚(DL-乳酸)(PDLLA): 自合成, $\overline{M_n} = 10.0 \times 10^4$; 棕榈酸: AR, 浙江海盐日用化工厂; 三甲基-氯硅烷(TMCS): Aldrich Chemical Company 产品.

1.2 HA 的合成^[5]

在一带有搅拌和冷凝管的三颈瓶中, 加入 0.30 mol/L (或 0.60 mol/L) 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(预先用氨水调至 $\text{pH} = 10$), 开动搅拌, 再加入同样体积的 0.18 mol/L (或 0.36 mol/L) 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 溶液(预先用氨水调至 $\text{pH} = 10$), 使羟基磷灰石混合体系的 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 10/6$. 2 种溶液混合后即形成凝胶状的沉淀, 体系的 pH 值有所下降. 保持搅拌并升温至回流, 凝胶状的沉淀逐渐形成极易分散的白色沉淀. 搅拌反应一定时间后, 使反应体系降至室温(期间保持搅拌). 静置, 倾去上层清液. 用水反复洗涤沉淀, 至倾出液为中性为止. 带水的产物直接进行表面处理或滤去水后于 120 $^\circ\text{C}$ 干燥、粉碎待用.

1.3 HA 的表面处理

PDLLA 包覆 HA: 向 HA-水悬浮液中加入与水体积相等的丙酮, 搅拌, 静置, 倾去上层清液. 重复 8 次, 除去悬浮液中绝大部分的水. 在悬浮液中, 加入 $V(\text{HA})$ 的 2% ~ 3% PDLLA (预先用少量丙酮溶解), 搅拌 1 h, 然后滴加与丙酮体积相同的水, 使 PDLLA 沉积在 HA 粒子表面. 抽滤, 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥.

棕榈酸包覆 HA: 将已洗至中性的 HA-水悬浮液加热至 70 $^\circ\text{C}$, 搅拌下加入 $V(\text{HA})$ 的 2% ~ 3% 棕榈酸, 在回流温度下搅拌 20 min. 冷却, 抽滤去水, 产物在 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥.

TMCS 包覆 HA: 向含有干燥的 HA 的烧杯中加入至少 3 倍 HA 质量的 $\varphi = 5\%$ TMCS 的环己烷(经 0.5 nm 分子筛干燥)溶液, 然后置于超声波粉碎机中处理 5 min. 抽滤, HA 用水洗至中性, 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥.

1.4 HA 的表征

扫描电镜(SEM): 日立 S-520 扫描电子显微镜, 样品经超声波分散, 观察前喷金.

X 射线衍射(RXD): 日本理学 D/max-3A X 射线衍射仪, 石墨单晶滤片.

红外光谱(FTIR): Nicolet 205 FTIR 光谱仪, KBr 压片. 用光谱差减技术消除 KBr 对 HA 光谱的影响.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 HA 微晶尺寸的影响

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 溶液混合, 立即产生凝胶状的沉淀. 但此时的产物并非羟基磷灰石, 其中 Ca 含量偏低^[5]. 随着反应温度升高和时间延长, 凝胶状的沉淀逐渐形成极易分散的白色带蓝的沉淀, 表明羟基磷灰石微晶逐渐形成和趋于完善. 图 1 为反应时间为 10 h 的产物 XRD 谱, 各衍射峰位置与文献^[5]一致, 且峰型尖锐清晰. 反应时间分别为 5 h 和 24 h 的产物 XRD 谱与反应 10 h 的产物衍射谱相比并无明显变化, 可见反应时间

为 5 h 已可形成结晶较为完善的 HA. 因此, 延长反应时间可认为是 HA 的晶化过程.

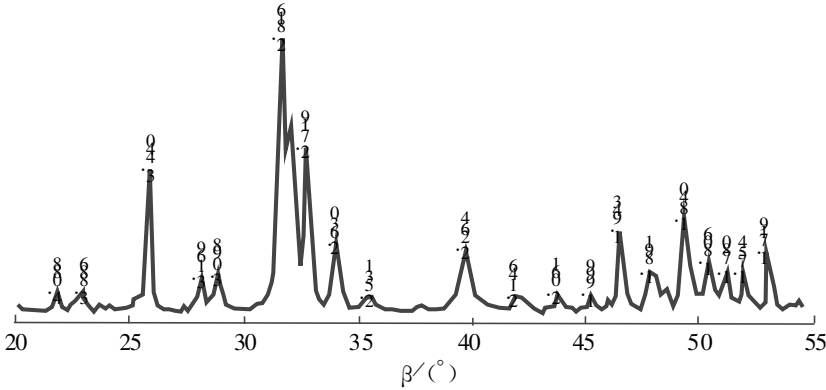


图 1 HA 产物的 XRD 谱 (反应时间: 10 h)

Fig 1 The XRD pattern of HA product

HA 单晶是截面为正六边形的柱状晶体. 晶体的 c -轴为柱轴方向, a -轴则与正六边形的任一边平行. 根据 Scherrer 方程^[7], 通过 (002) 面衍射峰 ($\beta = 25.8^\circ$) 和 (003) 面衍射峰 ($\beta = 32.9^\circ$) 的半峰宽分别计算沿 c -轴方向和沿 a -轴方向的微晶尺寸. 结果 (图 2) 表明: 随着晶化时间的增长, 沿 a -轴方向的微晶尺寸基本不变, 而沿 c -轴方向的微晶尺寸则略有增加, 说明 HA 晶体是沿晶轴的方向生长的, 但增长的幅度不大.

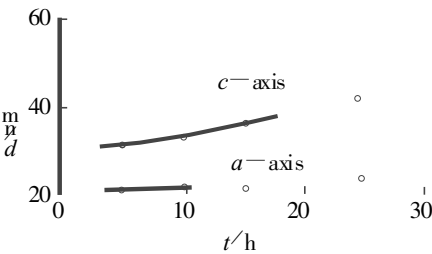


图 2 HA 微晶尺寸随晶化时间的变化

Fig 2 Change of the HA crystallite size with crystallization time

2.2 HA 的红外光谱特性

图 3a 是 HA 的 FTIR 谱. 其中 $3\,576\text{ cm}^{-1}$ 的尖锐峰是来自 HA 分子的 OH^- 的伸缩振动吸收, 相应的变形振动吸收出现在 633 cm^{-1} 处. $1\,100 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的强谱带以及 962 cm^{-1} 的吸收是 HA 分子中的 PO_4^{3-} 的 P—O 键的伸缩振动吸收, 而 564 cm^{-1} 和 603 cm^{-1} 则是与 P—O 键的弯曲振动有关. 这些都与文献^[8,9]的结果一致. 但从图 3a 可见, 扣除 KBr 影响后的 HA 光谱在 $3\,500 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围没有出现明显的吸收, 但其 OH^- 伸缩振动频率显然较相应 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 OH^- 振动频率 (约为 $3\,644\text{ cm}^{-1}$) 低, 表明 HA 晶体中 OH^- 与 PO_4^{3-} 之间或 OH^- 间虽无强烈的氢键存在, 但仍有一定程度的氢键作用. 由于在 HA 晶胞中, 羟基间的 $\text{O}(\text{H}) \cdots \text{O}$ 间距为 0.344 nm , 不可能发生氢键作用, 而 OH^- 与 PO_4^{3-} 的 $\text{O}(\text{H}) \cdots \text{O}$ 间的间距为 0.3068 nm , 有可能形成弱的氢键^[8]. Gonzalez-Diaz 等^[9]的进一步研究证实这一推断是正确的. 因此可认为 HA 结晶的 OH^- 伸缩振动频率较低是其 OH^- 与相邻 PO_4^{3-} 的 O 形成弱氢键的结果.

TMCS 是活泼的化合物，极易与含活泼氢的物质反应。因此，在处理过程中，TMCS 可与 HA 粒子表面可能吸附的水和暴露在晶粒表面的羟基反应。但从 TMCS 处理的 HA 的 FTIR 光谱（图 3b，已扣除 KBr 的影响）看到，显示羟基的 $3\,576\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰并未消失或减弱，表明暴露在 HA 晶粒表面的羟基数量很少。这可能与 HA 晶体中 OH 所处的晶格位置被 PO_4^{3-} 屏蔽有关^[8,9]。

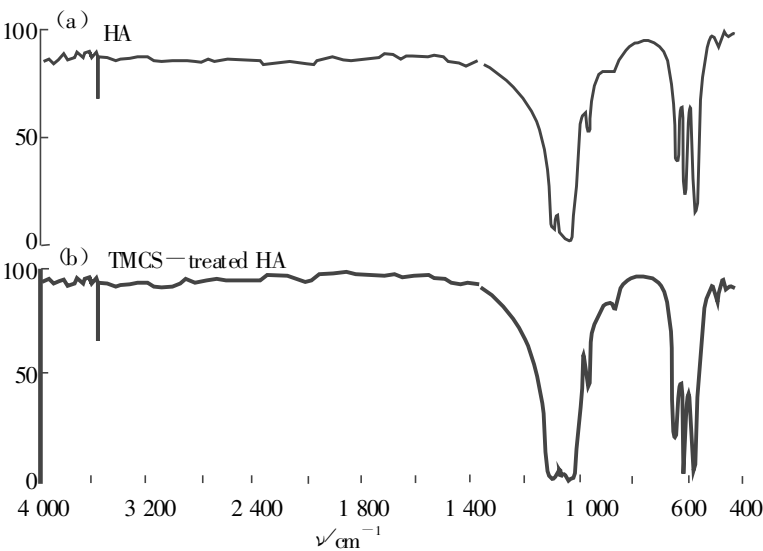


图 3 HA (a) 和 TMCS (b) 表面处理的 HA 的 FTIR 光谱
Fig. 3 The FTIR spectra of HA (a) and TMCS-treated HA (b)

2.3 表面处理对 HA 粒子分散性的作用

如图 4a 所示，虽然仍可看到 HA 粒子有堆叠现象，但仍可分辨出 HA 约为 $0.06\sim0.08\text{ }\mu\text{m}$ 左右。超细微 HA 粒子虽然粒子很小和表面能大，但因表面为强极性，故可在强极性的水介质中有良好的分散性。但试验表明，未经表面改性的 HA 粒子在有机相特别是弱极性和非极性的有机介质中的分散性欠佳，表现为极易聚集成簇，混合体系的粘度显著增大。分别经 PDLA、棕榈酸和 TMCS 处理后，HA 粒子在有机相中的分散性明显改善，其中以 PDLA 处理的分散效果最好，在丙酮（图 4b）、氯仿中均显示出良好的分散性。这是因为 HA 粒子表面经改性后，改善了 HA 粒子表面与有机介质相间的相容性的结果。

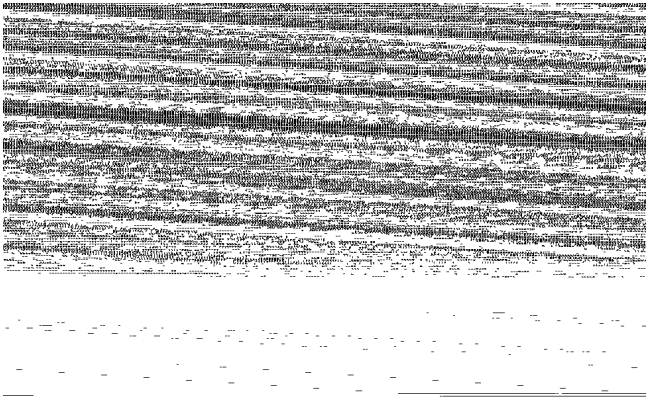


图 4 未经表面处理的 HA 粒子（分散介质：水，a）和 PDLA 处理的 HA 粒子（分散介质：丙酮，b）的 SEM 照片
Fig. 4 The SEM micrographs of HA particles (a) and PDLA-treated HA particles (b)

参考文献:

- [1] SHIKINAMI Y, HATA K, OKOUNO M, et al. Ultra-high-strength resorbable implants made from bioactive ceramic particles/poly(lactide) composites [J] . Bioceram Proc Int Symp Ceram Med, 1996, 9: 391.
- [2] VERHEYEN C C P M, DE WIJN J R, BLITTERSWIJK C A V, et al. Hydroxyapatite/poly (L-lactide) composites: An animal study on push-out strengths and interface histology [J] . J Biomed Mater Res, 1993, 27: 433.
- [3] KIKUCHI M, SUETSUGU Y, TANAKA J, et al. Preparation of calcium phosphate-CPLA composites [J] . Bioceram Proc Int Symp Ceram Med, 1996, 9: 395.
- [4] CORREIA R N, MAGALHAES M C F, MARQUES P A A P, et al. Wet synthesis and characterization of modified hydroxyapatite powders [J] . J Mat Sci: Mat in Med, 1996, 7501.
- [5] SADA E, KUMAZAWA H, MURAKAMI Y. Hydrothermal synthesis of crystalline hydroxyapatite ultrafine particles [J] . Chem Eng Comm, 1991, 103: 57.
- [6] MIN K S, CHOI J W, CHOI S H. Synthesis of ultra-fine hydroxyapatite powder by hydrothermal reaction [J] . Yoop Hakhoechi, 1992, 29 (12): 997.
- [7] KLUG H P, ALEXANDER L E. X 射线衍射技术 (多晶和非晶材料) [M] . 盛世雄等译. 北京: 冶金工业出版社, 1974. 421.
- [8] BADDIELANG C B, BERRY E E. Spectra structure correlation in hydroxy and fluorapatites [J] . Spectrochim Acta, 1966, 22: 1407.
- [9] GONZALEZ-DIAZ P F, SANTOS M. On the hydroxyl ions in apatites [J] . J Solid State Chem, 1977, 22: 193.

Studies of Polylactide/ Hydroxylapatite Composites

I . Synthesis and Surface Treatment of Ultrafine Hydroxylapatite Particles

BO Ying-hui^{*}, LIAO Kai-rong, LU Ze-jian, ZHENG Chen-mou

Abstract: Crystalline hydroxylapatite ultrafine particles were synthesized by hydrothermal treatment at 100 °C. X-ray diffraction results indicate that the crystallites in the direction of *c*-axis increases slightly with increasing treatment time while do not change in the direction of *a*-axis. FTIR results show that no hydrogen bonding exists between OH groups but support the conclusion of weak hydrogen bonds existing between OH groups and O' s of PO₄³⁻ ions in the hydroxylapatite crystals. Poly (DL-lactide), palmitic acid and trimethylchloro-silicane were selected as surface treatment agents for HA particles. The dispersion of HA particles in organic media after surface treatment with them is improved greatly and poly (DL-lactide) has the the best effect for the purpose.

Keywords: hydroxylapatite; crystallite; surface treatment; polylactide

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China