

原位制备聚己内酯和羟基磷灰石复合材料

徐子颀, 马超, 汪 飞, 逯爱慧

(同济大学 化学系, 上海 200092)

摘要: 采用溶胶-凝胶技术和真空干燥技术, 原位制备了聚己内酯(PCL)和羟基磷灰石(HAP)多孔复合材料. 对样品进行扫描电镜(SEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)和拉曼散射光谱(Raman)表征和分析. 结果表明, 羟基磷灰石与聚己内酯分子间存在弱氢键作用; 当羟基磷灰石在复合材料中的质量分数低于 40% 时, 没有明显的相分离现象出现.

关键词: 聚己内酯; 羟基磷灰石; 复合材料; 溶胶-凝胶过程
中图分类号: O 632 **文献标识码:** A

Synthesis of HAP Composites by Organic Sol-Gel Process

XU Zijie, MA Chao, WANG Fei, LU Aihui

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Porous polycaprolactone (PCL)/hydroxyapatite (HAP) composites were synthesized by sol-gel process and vacuum drying technology. The morphology and component phases in hydroxyapatite (HAP) samples were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffractometer (XRD) and laser Raman spectrometry (Raman) methods. The hydrogen bond interactions was found between HAP and PCL components, which decreased the phase separation. When the HAP content was below 40% in weightiness, no obvious phase separation was found in PCL/HAP samples.

Key words: polycaprolactone; hydroxyapatite; composites; sol-gel technology

使用聚己内酯(PCL)和羟基磷灰石(HAP)制备出的 PCL/HAP 复合材料, 具有优良的机械特性、生物相容性以及可在人体内可生物降解的特性, 可用于诱导骨细胞的生长, 人体骨骼修复的支架材料以及用于临床治疗骨感染等疾病的药物载体和药物控释材料^[1-5]. 聚己内酯是一种无毒无害, 在人体内可降

解, 生物相容性好的医用生物材料; 但是, 由于聚己内酯具有结晶性较强, 在体内降解速率过慢的特性, 使得该材料在生物医学领域的应用范围受到限制. 羟基磷灰石具有良好的生物活性, 但是它具有较大的脆性而且在体内的生物降解速率较快^[6-11]. 通过将这 2 种物质进行复合, 可以充分发挥二者各自的材料特性, 得到符合临床生物医学材料要求的新型复合材料.

目前, PCL/HAP 复合材料的制备方法主要包括共混法和 HAP 表面共聚法^[12-19]. 共混法是将预先制备的 HAP 粉体与 PCL 熔液共混, 此方法制备工艺简单, 成本较低, 但是通过该方法制得的 PCL/HAP 复合材料中, PCL 和 HAP 组分间存在明显的相分离现象, 两组分各自的材质特性依然突显; 共聚法通过在 HAP 表面羟基基团处引发己内酯(ϵ -CL)开环聚合, 制备了 PCL/HAP 复合生物材料. 虽然该方法能较好地解决 PCL 与 HAP 之间的相分离问题, 但是, 该制备工艺复杂, 反应时间较长, 生产成本低, 只适合 HAP 粉体表面包覆改性, 而不适用于块状 PCL/HAP 复合材料的制备.

本文采用 HAP 与 PCL 的溶胶-凝胶技术和真空干燥技术, 在四氢呋喃有机溶剂体系中原位合成了 PCL/HAP 多孔复合材料. 研究了在溶胶-凝胶过程中, HAP 在其成核过程中与 PCL 之间的弱氢键作用, 探讨了凝胶体系中网络结构的形成, 以及对羟基磷灰石晶体颗粒生长的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

四水合硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 国药集团化学试剂; 浓磷酸(H_3PO_4), 分析纯, 质量分数 85%,

收稿日期: 2010-07-04

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展计划(2007AA03Z313)

第一作者: 徐子颀(1965—), 男, 副教授, 理学博士, 主要研究方向为胶体与界面化学以及晶体材料等. E-mail: xuzijie-tj@126.com

国药集团化学试剂),浓氨水(NH_4OH ,分析纯,质量分数 25%~28%,国药集团化学试剂),聚己内酯($(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_n$,平均相对分子质量 70 000,日本大赛璐化学工业),四氢呋喃($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$,分析纯,国药集团化学试剂),油酸($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$,分析纯,山东省济南云翔化工)。

1.2 PCL/HAP 复合材料的制备

按 Ca 与 P 的原子数量比为 1 : 1.7,控制四水合硝酸钙和浓磷酸的比例,以浓氨水调节体系的 pH 值;按 HAP 在 PCL/HAP 复合材料中的质量分数分别为 20%,40%,60%和 80%的比例,制备得到一系列样品,分别记为 HP20,HP40,HP60 和 HP80.在室温条件下,取 20 mL 的四氢呋喃,向其中加入浓磷酸并搅拌 15 min,再取 10 mL 的四氢呋喃,向其中加入 3 mL 浓氨水并搅拌 15 min,然后在搅拌条件下将上述溶液混合并继续搅拌 30 min;用氨水调节混合溶液的 pH 值大于 10,然后加入四水合硝酸钙,使其均匀分散,随后向其中加入 1.5 mL 油酸,继续搅拌并加入 PCL,静置后得到凝胶,再经洗涤和真空干燥,获得 PCL/HAP 复合材料。

1.3 复合材料的表征

使用 inVia 显微共聚焦激光拉曼光谱仪,采用连续扫描的形式,选择 785 激光器,在 $100\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数段扫描,测定样品的拉曼光谱.使用 SSX-550 型扫描电子显微镜观测样品的形貌.使用 D8 型 X 射线粉末衍射仪(CuK α ,步长 0.02° 扫描速率 $12^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$)测定样品的 X 射线衍射图谱。

2 结果与讨论

本文中 HAP 形成的反应式如下:

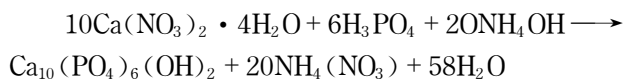


图 1 是一系列 PCL/HAP 复合材料的 XRD(X 射线粉末衍射仪)谱图,从中可以分别观察到 PCL 和 HAP 物相的特征衍射峰,表明采用本文的制备方法得到了 PCL/HAP 复合物.从图中可见,随着 HAP 在复合材料中含量的增加,其特征峰的相对强度逐渐增强,与此同时,PCL 的特征衍射峰的相对强度显著降低,表明其结晶程度随 HAP 含量的增加而下降.在溶胶-凝胶过程中,PCL 和 HAP 无机分子在纳米尺度均合接触,提高了 HAP 在 PCL 中的稳定性和分散性,降低了 PCL 的结晶程度,从而在一定程度上避免了相分离现象的出现。

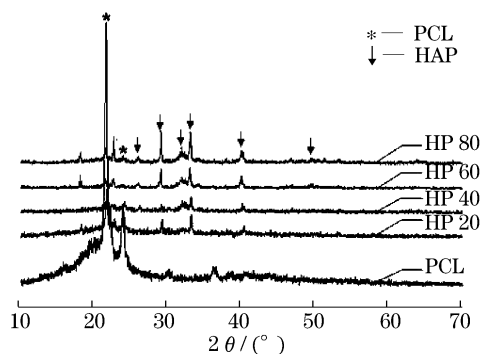


图 1 PCL/HAP 复合物的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of PCL/HAPs composite

图 2 是一系列复合材料以及纯的 PCL 样品的拉曼光谱.从图中可见,随着复合材料中 PCL 含量的减少,酯基基团的平面振动、亚甲基面内变形振动、骨架伸缩振动,以及亚甲基的非对称弯曲振动强度逐渐降低.与此同时,磷酸根的 ν_3 振动、 ν_1 振动、随复合材料中 HAP 含量的增加,其相对强度逐渐增强,另外,亚甲基链的非对称伸缩振动的相对强度递减,而且拉曼光谱的谱峰出现宽化,这说明复合材料中 PCL 的结晶程度逐渐降低.在纯 PCL 样品中,于 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处不出峰,但在复合材料样品中,随着 HAP 含量的增加,该处的谱峰强度逐渐增强,表明 PCL 与 HAP 分子间存在弱氢键作用.这是因为,PCL 在凝胶体系中形成的网络结构限制了 HAP 分子的扩散范围,降低了 HAP 分子在结晶过程中的浓度梯度,延缓了 HAP 晶粒的生长速率,在体系中形成了纳米级的 HAP 晶粒,使其具有较高的比表面能,极易与 PCL 分子形成弱氢键作用.在 $2\,866\text{ cm}^{-1}$ 处分别为亚甲基链的对称伸缩振动,其波数随复合材料样品中 HAP 含量的增加向波数增大的方向发生位移.这是因为 HAP 的加入使 PCL 的分子运动受到限制,使 PCL 的长链分子在震动过程中需要更大能量,因此波数向高频方向移动.进一步表明 HAP 中的羟基基团与 PCL 分子中的酯基形成氢键,这种相互作用使 PCL 高聚物分子牢牢固定在 HAP 分子表面,一方面限制了 HAP 晶体的进一步长大,另一方面使 PCL 分子链段在运动中受限,限制了聚己内酯的结晶行为,导致 PCL 的结晶度显著降低,使得复合材料的均匀性和稳定性显著增强.目前使用共混法制备得到的 PCL/HAP 复合材料中,HAP 晶体多为微米级,晶体自身体积较大,很难与 PCL 分子充分接触,形成氢键,因此,两物相依然保持着各自的材质特性。

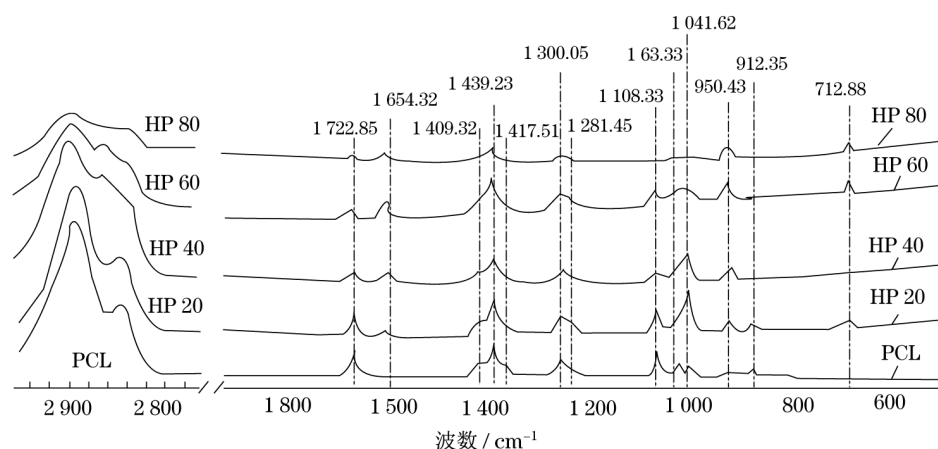


图 2 PCL/HAP 复合物的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectrum of PCL/HAPs composite

图 3 是 PCL/HAP 复合材料的 SEM(扫描电镜)照片,正如图 3 所示,其中图 a 和图 b 分别为 HAP 组分在 PCL 中质量分数为 20% 和 40% 时样品的形貌图.从图中可看出整个体系混合均匀,箭头所指处没有观察到有相分离现象的出现.图中的孔洞是 PCL/HAP 凝胶在真空干燥过程中溶剂挥发后所致.图 c 和图 d 分别为当 HAP 组分在 PCL 中的质量分数为 60% 和 80% 时的电镜形貌图,从箭头所指处可看出体系中发生明显的相分离.因为过量的 HAP 分子使其局部的结晶饱和度过大,从而形成了较大的 HAP 晶粒,影响了 HAP 在 PCL 体系中的稳定性.

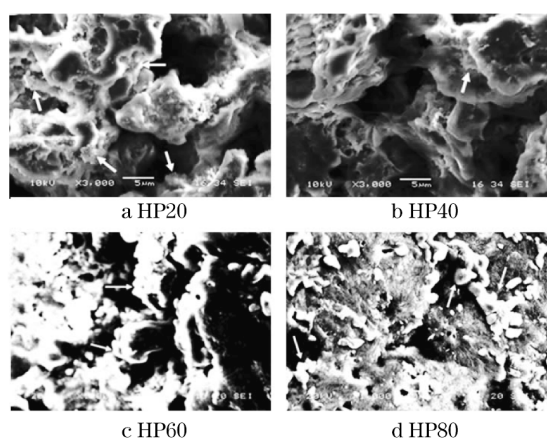


图 3 PCL/HAP 复合材料的 SEM 照片

Fig.3 SEM morphology of PCL/HAP samples

3 结论

在四氢呋喃分散系中通过溶胶-凝胶技术和真空干燥技术原位合成出了 HAP 质量分数在 40% 以下仍能均匀分散的 PCL/HAP 复合材料;通过在体系

中加入油酸来防止 PCL 结晶,提高了复合材料的稳定性;PCL 分子对 HAP 晶核生长有一定的限制,阻碍了 HAP 晶体颗粒的长大;纳米级的 HAP 晶体与 PCL 之间存在明显的氢键作用,使 PCL 分子链段在运动中受限,大大降低了 PCL 的结晶程度.

参考文献:

- [1] Neumann M, Eppler M. Composites of calcium phosphate and polymers as bone substitution materials[J]. European Journal of Trauma, 2006, 32(2): 125.
- [2] Oki A, Qiu X, Olajide A. Synthesis of organic-inorganic hybrid composite and its thermal conversion to porous bioactive glass monolith[J]. Elsevier Science Materials, 2006, 60(21): 2751.
- [3] Kikuchi M, Suetsugu Y, Tanaka J, et al. Preparation and mechanical properties of calcium phosphate/copoly-L-lactide composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1997, 8(6): 361.
- [4] Zhang R, Peter X, Ma B. Polymer/apatite composite scaffolds for mineralized tissue engineering[J]. Macromol Biosci, 2004, 4(2): 100.
- [5] Marra K G, Jeffrey W, Szem P, et al. In vitro analysis of biodegradable polymer blend/hydroxyapatite composites for bone tissue engineering[J]. Biomedical Material Research, 1999, 47(3): 324.
- [6] Rhee S H, Choi J Y, Kim H M. Preparation of a bioactive and degradable poly(ϵ -caprolactone)/silica hybrid through a sol-gel method[J]. Biomaterials, 2002, 23(16): 4915.
- [7] Ma P X. Biomimetic materials for tissue engineering[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60: 184.
- [8] Liu X H, Ma P X. Polymeric scaffolds for bone tissue engineering[J]. Annals of Biomedical Engineering, 2004, 32(3): 477.
- [9] Doremus R H. Bioceramics: a review[J]. Journals of the Minerals, Metals and Materials Society, 1992, 27(3): 285.
- [10] Guerra G D, Cerrai P, Tricoli M. Composites between

- hydroxyapatite and poly(ϵ -caprolactone) synthesized in open system at room temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2006, 17(1):69.
- [11] Roeder R K, Converse G L. Hydroxyapatite-reinforced polymer biocomposites for synthetic bone substitutes[J]. Journals of the Minerals, Metals and Materials Society, 2008(3):35.
- [12] Varma H K, Sivakumar R. Dense hydroxy apatite ceramics through gel casting technique[J]. Materials Letters, 1996, 29:57.
- [13] Ramesh S, Tan C Y, Sopyan I, et al. Consolidation of nanocrystalline hydroxyapatite powder [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(1):124.
- [14] Natarajan U V, Rajeswari J. Influence of calcium precursors on the morphology and crystallinity of sol-gel-derived hydroxyapatite nanoparticles [J]. Crystal Growth, 2008, 310(21):4601.
- [15] Rajabi-Zamani A H, Behnamghader A, Kazemzadeh A. Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol-gel method [J]. Materials Science and Engineering, 2008, 28(8):1326.
- [16] Li Y, Tjandra W, Tam K C. Synthesis of amorphous calcium phosphate using various types of cyclodextrins[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 42(5):2318.
- [17] Tseng Y H, Kuo C S, Li Y, et al. Polymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticle [J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29(3):819.
- [18] Balamurugan A, Balossier G, Torres P, et al. Sol-gel synthesis and spectrometric structural evaluation of strontium substituted hydroxyapatite[J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29(3):1006.
- [19] Abeer M, Kady E, Khaled R, et al. Characterization and bioactivity evaluation of calcium pyrophosphate/polymeric biocomposites[J]. Ceramics International, 2009, 35(7):1.

(上接第 1509 页)

5 结语

本文对由于引入折减系数而造成的设计标准降低问题进行了较系统的分析,指出了由于引入折减系数而造成的缩小了城市暴雨强度公式的适用范围,当 t_1 取 10 min 时, t_2 应小于 55 min. 根据实例分析,当 $m = 1$ 时设计重现期为 1 年的不同时刻的设计流量相当于 $m = 2$ 时的重现期 1.531~4.028 年的标准;当 $m = 2$ 时设计重现期为 1 年的不同时刻的设计流量仅相当于 $m = 1$ 时的重现期 0.690~0.393 年标准. 由于引入折减系数而造成了雨水排水系统设计标准的实质性降低,使城市区域形成洪涝灾害的风险增加.

由于我国设计方法引入了折减系数的特殊性,造成我国城市雨水排水系统在相同设计标准条件下与国外发达国家和水利部门的类似工程进行比较抗灾能力偏低. 为保证我国城市雨水排水系统的设计标准和抗灾能力的真实性,建议在建设资金充裕并且抗灾标准要求较高的地区取消流量折减系数.

参考文献:

- [1] 上海市市政设计院等. GB50014—2006 室外排水设计规范[S]. 北京:标准出版社, 2006.
- Shanghai Municipal Engineering Design Institute (GROUP) Co. LTD. GB50014—2006 code for design of outdoor wastewater engineering[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [2] 邓培德. 雨水沟道容量平衡调节法设计流量的研究[J]. 土木工程学报, 1983, 15(1):63.
- DENG Peide. A study on the design flow of storm water sewers by method of balance capacity [J]. China Civil Engineering Journal, 1983, 15(1):63.
- [3] 孟昭鲁, 曲祥瑞. 关于 $q = A/(t + b)^n$ 型暴雨强度公式雨水管渠空隙容量利用的讨论[J]. 土木工程学报, 1983, 15(1):75.
- MENG Zhaolu, QU Xiangrui. Discuss on utilization of storm sewer free volume with $q = A/(t + b)^n$ type intensity-duration-frequency relationship equation [J]. China Civil Engineering Journal, 1983, 15(1):75.
- [4] 北京市市政设计院. 城市雨水沟管空隙容量的利用[J]. 土木工程学报, 1983, 15(1):91.
- Beijing Municipal Engineering Design Institute Co LTD. Utilization of urban storm sewer free volume[J]. China Civil Engineering Journal, 1983, 15(1):91.
- [5] 汪明明. 雨水池设计理论研究[D]. 北京:北京工业大学建筑工程学院, 2008.
- WANG Mingming. The theoretical research on design of rainwater tanks[D]. Beijing: Beijing University of Technology. College of Architecture and Civil Engineering, 2008.