

二聚酸修饰羟基磷灰石的研究

刘琳^{1,2}, 王捷²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 以 C_{36} 二聚酸与多孔羟基磷灰石为原料, 在不同溶剂和反应工艺条件下制备二聚酸修饰的羟基磷灰石. 采用傅立叶红外光谱仪、激光粒度仪、比表面积孔径测试仪和扫描电镜等方法对其结构进行了表征, 用热失重分析法估算了反应程度. 结果表明: 当 C_{36} 二聚酸与多孔羟基磷灰石质量比为 1 : 1, 在乙醇溶剂中 105~110 °C 下反应 3.5~4.0 h, 反应程度可达到 36%, 并可制得二聚酸修饰的多孔羟基磷灰石, 二聚酸存在于羟基磷灰石的表面和孔结构中, 会导致孔隙率减少. 羟基磷灰石修饰前后粒径尺寸由 4.149 μm 减小到 3.595 μm , 比表面积由 60.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 28.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: C_{36} 二聚酸; 多孔羟基磷灰石; 末端羧基

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Study on Hydroxyapatite Modified by Dimer Acid

LIU Lin^{1,2}, WANG Jie²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The hydroxyapatite (HAP) modified by dimer acid was prepared in different solvents under different technology conditions by using C_{36} dimer acid and porous hydroxyapatite as raw materials. The structure of the modified hydroxyapatites was characterized by Fourier transform infrared spectrum analyzer (FTIR), laser particle analyzer, Bet surface area analyzer (BET) and scanning electron microscope (SEM). The progress of reaction was estimated by thermogravimetric (TG) analysis. The results show that the porous hydroxyapatite modified by dimer acids can be obtained at the reaction temperature of 105~110 °C, the dosage mass ratio of C_{36} dimer acid to porous hydroxyapatite of 1 : 1 and in the solvent of ethanol for 3.5~4.0 h. Under the above reaction conditions, the progress of the reaction was estimated by 36% or so. The dimer acids are on the surface and in the pore structure of hydroxyapatite which results in

the decrease of the porosity of HAP. After the modification by dimer acids, the particle size of HAP decreases from 4.149 μm to 3.595 μm . And the BET specific surface area of HAP decreases from 60.6 to 28.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: C_{36} dimer acid; porous hydroxyapatite; terminal carboxyl group

羟基磷灰石(HAP)是各种磷酸钙中热力学最稳定的形态, 具有特殊的表面性能和良好的生物相容性等优点^[1]. 多孔结构的羟基磷灰石表面具有活性羟基, 具有密度低、比表面积大、稳定性好和表面渗透能力强等特点^[2], 但其在应用中存在易碎、机械强度低和体内降解性差等缺陷. 一般可以通过有机物质对羟基磷灰石进行表面修饰, 结合了 HAP 的生物特性与有机基质的易加工性、机械性能及可降解性等优势, 因此这类复合生物材料被广泛研究^[3-6].

脂肪族二聚酸是将植物油水解、分离出的不饱和和组分(如油酸)在特定催化剂作用下进行二聚反应得到的产物^[7]. 二聚酸具有价格低廉、可再生以及潜在的生物降解性能, 其分子结构中除了含有羧基官能团外, 还含有化学惰性的长烷烃链与脂肪结构, 已经广泛应用于合成高性能的聚酰胺、聚酯以及聚氨酯树脂等领域^[8-9].

本研究通过采用二聚酸对多孔羟基磷灰石进行修饰改性, 以期使无机的亲水性多孔羟基磷灰石更易用于有机高分子聚合体系中.

1 实验部分

1.1 原料

二聚酸(十八烷不饱和脂肪酸二聚物, 相对分子量 564.9), 上海邦成化工有限公司; 无水乙醇(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 甲苯(分析纯)(用前经分子筛脱水), 上海旺客化学品有限公司; 多孔

羟基磷灰石,实验室自制.

1.2 二聚酸修饰羟基磷灰石

在一定量的无水乙醇(或甲苯)中,按质量比 1 : 1 加入羟基磷灰石和 C_{36} 二聚酸,在一定温度(或回流温度)下反应一定时间,当溶液中酸值趋于稳定后认为反应结束,反应过程如图 1 所示.

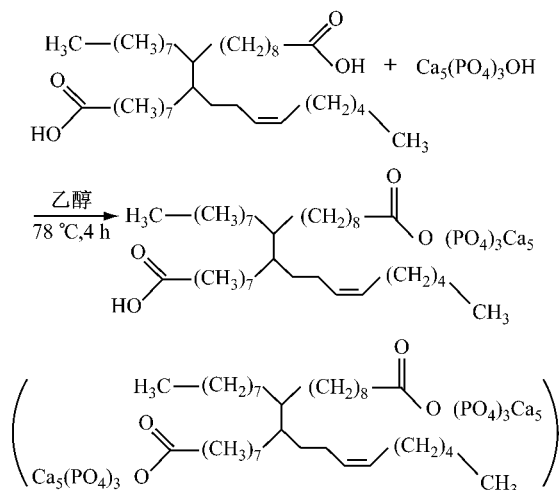


图 1 羟基磷灰石与 C_{36} 二聚酸反应

Fig.1 Reaction of HAP and C_{36} dimer acids

1.3 测试与表征

用氢氧化钾标准溶液滴定试样,酸值计算如下:

$$A = 56.1cV/m \quad (1)$$

式中: A 为酸值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; m 为样品质量, g ; c 为氢氧化钾标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为滴定到终点时消耗的氢氧化钾标准溶液的体积, mL .

EQUINOXSS/HYPERION 2000 红外光谱仪: 德国 BRUKER 公司. STA 449 C Jupiter 同步热分析仪: 德国 NETZSCH 集团, 氮气气氛, 升温速度 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. LS203 激光粒度分析仪: 美国贝克曼库尔特公司. Nova 2200e 比表面积孔径仪: 美国 Quantachrome 公司. S-2360N 扫描电子显微镜: 日本 HITACHI 集团公司.

2 结果与讨论

2.1 溶液酸值变化

羟基磷灰石与二聚酸的反应分别在以乙醇和甲苯为溶剂的体系中进行, 当以乙醇为溶剂时, 在 60 和 70°C 下反应, 乙醇溶液的酸值在 10 h 内基本不变; 在 78°C 乙醇回流温度下的溶液酸值变化如图 2 中 a 线所示. 当以甲苯为溶剂时, 110°C 下反应过程中甲苯溶液的酸值的变化如图 2 中 c 线所示.

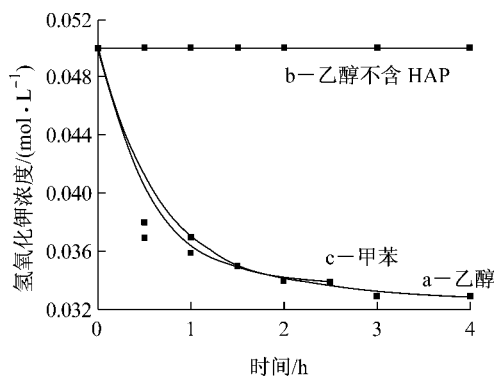


图 2 溶液酸值变化

Fig.2 The change of solution acid value

为了验证二聚酸在 78°C 下不会与乙醇发生酯化反应, 进行了以下对比实验: 在其他条件相同时, 不加 HAP 进行反应, 没有羟基磷灰石时, 溶液酸值恒定不变, 二聚酸和乙醇间没有反应.

从图 2 中可以看到, 在适当的反应温度下, 不管是乙醇还是甲苯溶剂中, 反应体系的酸值随着时间的延长而降低, 说明羧基与 HAP 上的活性羟基的反应是不断进行的. 当用乙醇为溶剂时, 78°C 反应 3.5 h 后, 体系的酸值基本保持恒定, 说明在反应 3.5 h 后体系反应基本结束, 所以选择反应时间为 3.5 ~ 4.0 h 为宜. 酸值由 $280.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $185.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 由此可知羧基的反应程度为 34%.

以相同量的甲苯为溶剂, 加入相同量的 HAP 和二聚酸在甲苯回流温度下进行反应, 溶液酸值变化如图 2 中 c 线所示. 在甲苯溶剂中, 溶液酸值变化与在乙醇溶剂中相似, 且在甲苯中反应程度比在乙醇中低, 表明反应条件下 HAP 与乙醇间不会发生反应. 考虑到生物适用性和甲苯的毒性等因素, 后续研究均采用无水乙醇作为溶剂.

2.2 红外光谱分析

图 3 是二聚酸修饰 HAP 前后的红外光谱图. 图 4 是甲苯溶剂与乙醇溶剂中二聚酸修饰 HAP 后的红外光谱.

图 3 中, 反应过后 $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 处为羟基的吸收峰; 2925 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} 为烷烃链 CH_3 和 CH_2 的吸收峰; 1627 cm^{-1} 为羰基的吸收峰; 1557 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰; 1104 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰; 结果表明, 在该体系中羟基磷灰石中的活性羟基与二聚酸上的羧基发生了酯化反应.

由图 4 可以看出, 甲苯为溶剂与以乙醇为溶剂得到的产物红外光谱图完全一致, 也证明了羟基磷灰石确实是与二聚酸发生了反应.

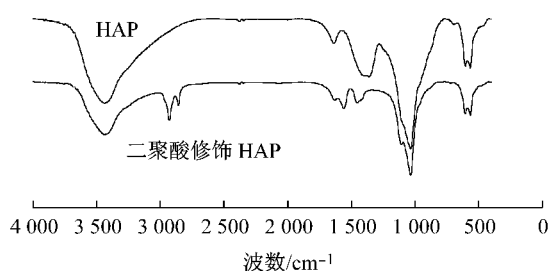


图 3 二聚酸修饰 HAP 前后的红外光谱

Fig.3 FTIR of HAP before and after dimer acid modification

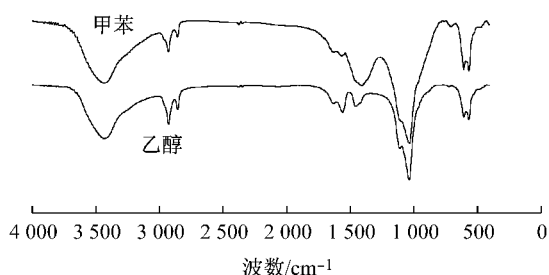


图 4 二聚酸修饰 HAP 后的红外光谱

Fig.4 FTIR of HAP after dimer acid modification

2.3 热失重分析

图 5 是二聚酸修饰 HAP 的热重图。从图 5 中可以得知,在乙醇溶剂中修饰的 HAP 在 100 °C 之前失去的 1.4% 的质量是结晶水含量;从 100 °C 开始到 310 °C 之间 4.1% 质量减少为二聚酸中羰基的分解,从 310 °C 开始到 530 °C 之间 21.9% 的失重为二聚酸长链烷烃结构的分解,结合上述酸值测试和红外图谱表征,可认为二聚酸与羟基磷灰石表面活性羟基发生了反应。修饰后羟基磷灰石失重为 26.2%,由此计算得到二聚酸的反应程度为 36%,与酸值测试计算的结果接近。而在甲苯中,修饰在 HAP 上的二聚酸的量比在乙醇中反应少,也与酸值测试结果一致。

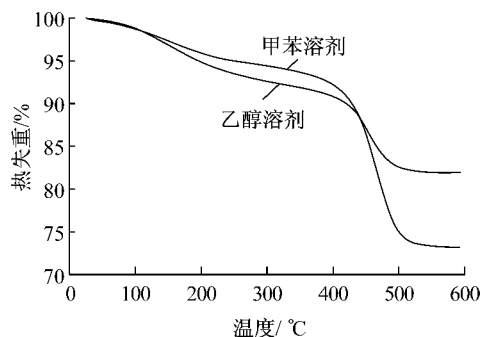


图 5 二聚酸修饰 HAP 在甲苯和乙醇中产物 TG 图

Fig.5 TG curves of modified HAP in toluene solvent and ethanol solvent

由于本实验中使用的原料是二聚酸,在反应过程中存在二聚酸两端羧基能与羟基磷灰石表面活性

羟基发生反应和只有一端发生反应的两种情形,以热失重的反应程度计算二聚酸的反应程度为 36%,如果二聚酸两端羧基全部参与反应,羧基的反应程度应为 36%,这与酸值结果基本一致,而在上述酸值变化中测得羧基反应程度为 34%,存在未反应羧基。

2.4 二聚酸修饰 HAP 前后的粒径

图 6 是二聚酸修饰 HAP 前后的粒径及其分布。从中可以得知:二聚酸修饰之后多孔羟基磷灰石的粒径发生了变化,从 4.149 μm 减小到了 3.595 μm ,减小 13.35%。通常认为,羟基磷灰石与二聚酸反应会使羟基磷灰石的粒径变大,但是实验结果是多孔羟基磷灰石表面活性羟基与二聚酸反应后,粒径尺寸由 4.149 μm 减小到 3.595 μm ,这说明二聚酸与 HAP 的反应并非简单的包覆反应。由于表面羧基与羟基磷灰石晶体会发生强烈的相互作用,因此使得颗粒尺寸减小,这证明了反应后羟基磷灰石表面存在酯基。

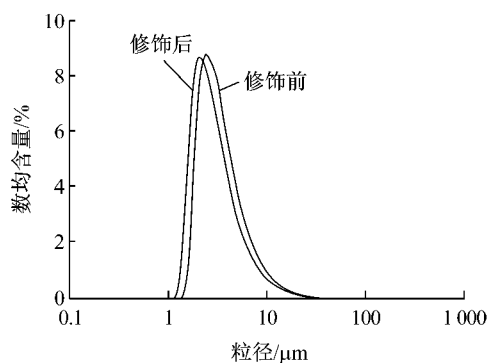


图 6 二聚酸修饰前后 HAP 粒径变化

Fig.6 Particle size change of HAP before and after dimer acid modification

2.5 二聚酸修饰 HAP 前后的比表面积

图 7 是二聚酸修饰前后 HAP 的孔吸附图。由于比表面积与孔体积成正比,结合 2.4 中粒径分析,二聚酸修饰后粒径变小,若孔体积不变,比表面积应该增大。但实验结果表明,二聚酸修饰后羟基磷灰石表面的孔径是减少的,且二聚酸修饰的多孔羟基磷灰石的比表面积由 60.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 28.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,减小 53.8%。对比图 7a 和图 7b 右纵座标可知,孔隙率也相应减少,由 2.4 可知二聚酸与多孔 HAP 的反应并非简单的包覆反应,因此可以认为,二聚酸不但包覆在多孔羟基磷灰石的外表面,而且还存在于孔结构之中,使得孔隙率减少。

2.6 二聚酸修饰 HAP 前后的扫描电镜

图 8 是二聚酸修饰前后 HAP 的扫描电镜 (SEM) 图。从图 8 a 和图 8 c 中可以看到,未经修饰的多孔羟基磷灰石微球团聚在一起,表面孔结构明

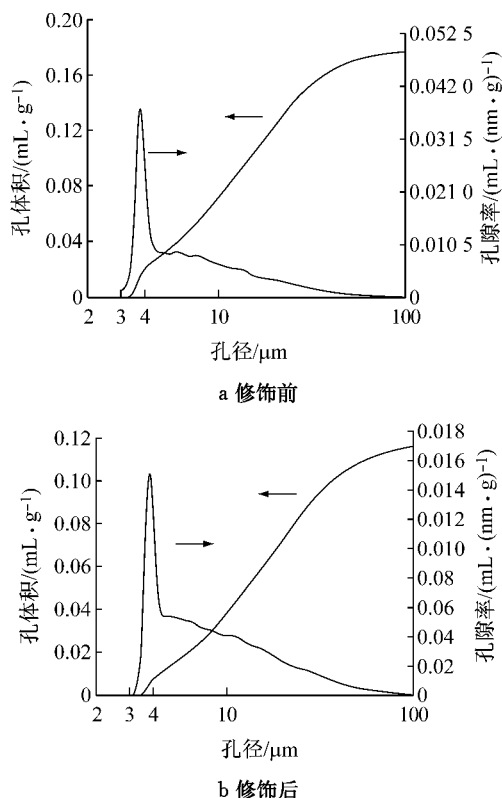


图 7 二聚酸修饰前后 HAP 图谱

Fig. 7 BET of HAP before and after dimer acid modification

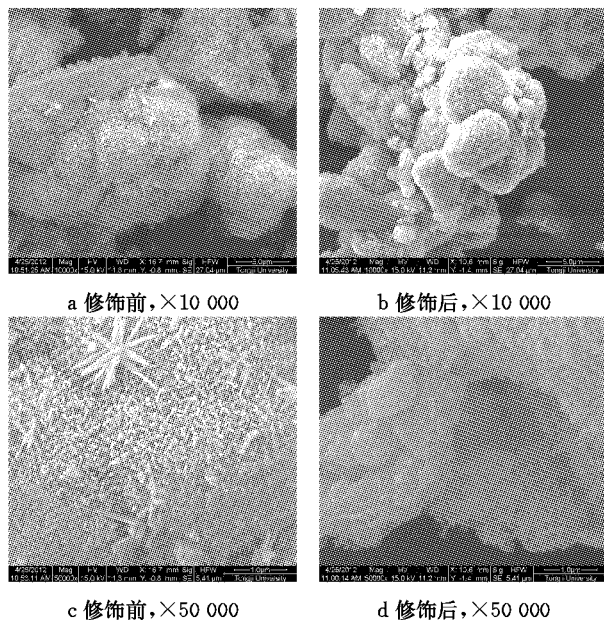


图 8 二聚酸修饰前后 HAP 的 SEM 图

Fig. 8 SEM of HAP and modified HAP

显;从图 8 b 和 8 d 中可以看到,修饰后羟基磷灰石表面孔状结构明显减少,这与 BET 孔隙度的结果一致。经过二聚酸反应后,羟基磷灰石微球的粒径发生了变化,表面孔结构发生了变化,二聚酸存在于羟基磷灰石表面和孔结构之中,这与上述 BET 结果一致。

3 结论

(1)选择无水乙醇作为反应溶剂,按质量比 1 : 1 加入羟基磷灰石和二聚酸,在 78 °C 下回流反应 3.5 ~ 4.0 h,得到二聚酸修饰的多孔羟基磷灰石结构,反应程度达到 36%。

(2)二聚酸修饰的羟基磷灰石有酯基生成,同时有端羧基存在,二聚酸存在于羟基磷灰石表面和孔结构中,导致孔隙率减少。

(3)二聚酸修饰的羟基磷灰石粒径由 4.149 μm 减小到了 3.595 μm,减小 13.35%;比表面积由 60.6 m² · g⁻¹ 减小到 28.0 m² · g⁻¹,减小 53.8%。

参考文献:

- [1] 倪淞波,李延报,王秀梅. 羟基磷灰石微球的制备、应用和功能化[J]. 化学进展, 2011, 23(1): 231.
NI Songbo, LI Yanbao, WANG Xiumei. Preparation, application and functionalization of hydroxyapatite microspheres [J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(1): 231.
- [2] 赵颖,徐为,姚爱华,等. 多孔羟基磷灰石微球的原位转化制备研究[J]. 功能材料, 2010, 41(7): 1124.
ZHAO Ying, XU Wei, YAO Aihua, et al. Porous hydroxyapatite microspheres formed by a situ conversion process [J]. Functional Materials, 2010, 41(7): 1124.
- [3] 王岩,肖艳,郎美东. 羟基磷灰石表面改性的研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74(9): 783.
WANG Yan, XIAO Yan, LANG Meidong. Research progress on the surface modification of hydroxyapatite [J]. Chemistry Bulletin, 2011, 74(9): 783.
- [4] Borum-Nicholas L, Jr Wilson O C. Surface modification of hydroxyapatite. part I. dodecyl alcohol[J]. Biomaterials, 2003 (24): 3671.
- [5] Borum-Nicholas L, Jr Wilson O C. Surface modification of hydroxyapatite. part II. silica[J]. Biomaterials, 2003 (24): 3681.
- [6] Nikolic L, Radonjic L. Alumina strengthening by silica sol-gel coating[J]. Thin Solid Films, 1997, 295: 101.
- [7] 庞登甲,张树林. 二聚酸的合成与应用[J]. 河北轻化工学院学报, 1997, 18(2): 12.
PANG Dengjia, ZHANG Shulin. Synthesis and application of dimer acids [J]. Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, 1997, 18(2): 12.
- [8] 郑耀臣,张红蕊,王慧敏,等. C₃₆二聚酸改性环氧树脂涂料的制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(4): 29.
ZHENG Yaochen, ZHANG Hongrui, WANG Huimin, et al. Preparation and properties of C₃₆ dimer acid modified epoxy resin coating[J]. Paint & Coating Industry, 2012, 42(4): 29.
- [9] Ni X A, Wang D X. Synthesis of C₃₆ dimer acid diglycidyl ester epoxy resins[J]. Thermosetting Resin, 1997(3): 11.