

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.12.005

基于附着生长法PLA/HA多孔复合材料的制备与表征

杨若爽¹, 王明辉², 申小清³

(1. 郑州大学护理与健康学院, 郑州 450001; 2. 南阳理工学院, 河南南阳 473000; 3. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 采用溶剂浇铸/真空挥发/粒子沥滤法制备出孔径是180 μm的聚乳酸(PLA)多孔支架。采用化学沉淀法制备出具有较好分散性和稳定性的羟基磷灰石(HA)溶胶,核磁共振测试显示溶胶中HA晶体粒径小、纯度高;将PLA多孔支架浸泡在HA胶体溶液中,通过HA晶粒在PLA支架上的附着沉积生长制备PLA/HA多孔复合材料。通过扫描电子显微镜、孔隙率测试、差示扫描量热法和热重分析等方法对复合材料进行了系列表征。结果表明,在致孔剂用量为1:6,HA胶体溶液浓度是50 g/L时所制备的PLA/HA多孔复合材料性能最优。

关键词: 聚乳酸;羟基磷灰石;多孔支架;复合材料;沉积生长

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)12-0027-05

Preparation and Properties of PLA/HA Porous Composite based on Depositional Growth Method

Yang Ruoshuang¹, Wang Minghui², Shen Xiaoqing³

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Nanyang Materials Science and Engineering, Nanyang 473000, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) scaffolds with 180 μm pore sizes were prepared by solvent casting/vacuum volatilization/particle leaching method. Preparation of nano-hydroxyapatite (HA) with different concentration, rod shape and high purity by chemical precipitation method. The HA sol was characterized by X-ray diffraction (XRD). Making HA growth attached to the surface of PLA scaffold to prepare composite material PLA/HA. The composites were characterized by scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetry. The results show that porous composite PLA/HA can be prepared when the amount of pore forming agent is 1:6, and the optimum concentration of HA is 50 g/L.

Keywords: polylactic acid; hydroxyapatite; porous scaffold; composite; depositional growth

聚乳酸(PLA)是一种以可再生的植物资源为原料经过化学方法合成的高分子材料,其无毒、可塑性强、强度高、易加工成型,并且具有优良的可降解性和生物相容性。目前已经被广泛应用于社会生活的各个领域^[1]。这种环境友好型材料目前有可能用于替代现有的石油基塑料制品以解决当前严重的污染问题,而其所具有的良好生物相容性则使之可能成为药物载体材料和组织工程中的支架材料,如药品缓释材料、手术缝合线和骨手术材料等。然而PLA的力学性能和热性能较差,该缺陷如果能够

通过复合和改性等手段得以改善,则有望成为极具前途的新型功能材料^[2-3]。

羟基磷灰石(HA)的化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,是人体骨组织的主要成分。HA晶体最外层结构中含有大量羟基和氧原子,晶体具有较高的比表面能,因此其化学活性较高^[4]。人工制备的医用HA主要广泛应用于骨修复和金属假体的涂层,是人体骨损伤时较为理想的骨修复及替代材料^[5-8]。但是,单纯的HA材料多为微晶,需要载体支架附着构造才能应用于骨组织工程,故需要对其改性或与其它材

基金项目: 中国博士后科学基金项目(202004800855)

通信作者: 申小清,教授,硕士生导师,主要从事有机无机功能复合材料研究

收稿日期: 2022-10-20

引用格式: 杨若爽,王明辉,申小清. 基于附着生长法PLA/HA多孔复合材料的制备与表征[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(12): 27-31.

Yang Ruoshuang, Wang Minghui, Shen Xiaoqing. Preparation and properties of PLA/HA porous composite based on depositional growth method[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 27-31.

料复合。将PLA和HA进行复合,可以改善材料的强度,更重要的是可以赋予复合材料骨的传导性,进而得到较理想的生物复合材料^[9-10]。近年来对PLA/HA复合材料的制备多有报道,制备方法和材料性能也各有差异^[11-13]。笔者采用了未见报道的新思路,利用溶胶沉积附着生长法制备复合材料。确定了PLA支架的最优孔隙率,然后使HA在PLA支架上附着生长制备出新型PLA/HA多孔复合材料,并确定了HA溶胶的最佳浓度。

1 实验部分

1.1 主要原料

Ca(NO₃)₂·4H₂O, (NH₄)₃PO₄·3H₂O: 天津市科密欧化学试剂有限公司;

柠檬酸钠: 国药集团化学试剂有限公司;

氨水、NaCl: 天津市科密欧化学试剂有限公司;

CH₂Cl₂: 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PLA: 4032D, 美国Nature Works有限公司。

1.2 主要仪器和设备

电子天平: ZK-FA210S型, 福州华志科学仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9146A型, 上海精宏实验设备有限公司;

X射线衍射(XRD)仪: D8 Advance型, 德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜(SEM): US800型, 日本日立高新技术有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204型, 德国NETZSCH公司;

热重(TG)分析仪: TG209型, 德国NETZSCH公司。

1.3 复合材料的制备

(1) 不同配比的PLA多孔材料的制备。

将PLA溶于CH₂Cl₂中, 使PLA在CH₂Cl₂溶液中的质量分数是15%, 待PLA完全溶解, 加入NaCl, 控制PLA与NaCl的质量比是1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 以制备不同孔隙率的多孔材料。经充分搅拌后, 将糊状混合物转入布氏漏斗中密封, 静置后抽滤, 使溶剂从混合物的下表面充分挥发、干燥, 制成立方块。浸入法除去NaCl, 干燥, 即可得到最终产物。

(2) HA胶体的制备。

称取1.25 g的柠檬酸钠和23.6 g的Ca(NO₃)₂分别加入到100 mL蒸馏水中完全溶解, 混合后加入氨

水, 调节pH值至12。另称取12.2 g的(NH₄)₃PO₄, 用100 mL蒸馏水溶解, 加入氨水调节pH至10~11。将(NH₄)₃PO₄液缓慢逐滴加入到持续搅拌的Ca(NO₃)₂溶液中。升高温度反应3 h, 最终得到淡蓝色半透明的HA水溶胶, 投料量计算制得水溶胶中HA浓度约为50 g/L, 记为C2。另取3份等量的HA水溶胶, 通过自然挥发及加入相同pH的去离子水稀释, 使其浓度为100, 35 g/L和25 g/L, 分别标记为C1, C3, C4。

(3) PLA/HA复合材料的制备。

将制备的PLA与NaCl质量比为1:6的支架浸入到HA溶胶浓度分别是C1, C2, C3, C4的水溶胶中, 浸泡一定时间后干燥, 检测HA在支架上附着生长情况。

1.4 性能测试与表征

XRD测试: 电压40 kV、电流100 mA。扫描角度10°~80°, 扫描速率为3°/min。

孔隙率测试: 采用液体置换法测试多孔材料的孔隙率。干燥样品质量(m_1), 乙醇充分占满空穴质量(m_2)。孔隙率 Φ 按以下公式计算:

$$\Phi = \frac{(m_2 - m_1)/\rho_1}{(m_2 - m_1)/\rho_1 + m_1/\rho_2}$$

式中: ρ_1 (无水乙醇) = 0.79 g/mL; ρ_2 (PLA) = 1.27 g/mL。

SEM: 测试前对试样表面进行喷金处理, 对复合材料形貌进行观察。

TG分析: 称取5~10 g样品, N₂气氛, 升温速率为10°C/min。DSC使用铝坩埚, 温度范围为25~350°C; TG使用氧化铝坩埚, 温度范围25~600°C。

2 结果与讨论

2.1 PLA多孔材料孔隙率分析

图1是PLA多孔支架的孔隙率随PLA与致孔剂NaCl的质量比变化图。PLA:NaCl质量比为1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7分别记为试样1、试样2、试样3、试样4、试样5。由图1可以看出, 随PLA:NaCl质

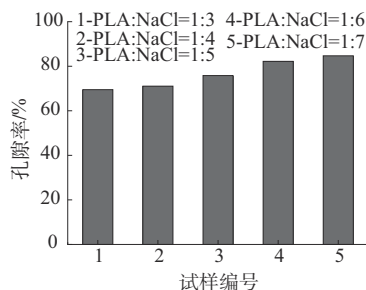


图1 PLA多孔支架的孔隙率

量比按1:3,1:4,1:5,1:6,1:7顺序逐渐减小,即NaCl占混合物料质量分数逐渐增加,样品孔隙率逐渐增大。当PLA:NaCl的质量比为1:6和1:7时,样品孔隙率增加缓慢,综合考虑强度和孔隙率,选择1:6为致孔剂配比。

2.2 HA溶胶的结构分析

图2为加入分散剂柠檬酸钠前后的HA溶胶的XRD图。经与HA的JCPDS标准卡片(00-001-1008)对照,该样品特征晶面的衍射峰与其一一对应,2 θ 角分别是26°和32°的高峰代表HA的可结晶性。由图2可以看出,加分散剂后HA衍射峰宽化,峰形不很尖锐,晶粒粒度小,结晶程度不完善,但这与人体骨骼中所含HA的结晶程度相似^[14-15]。

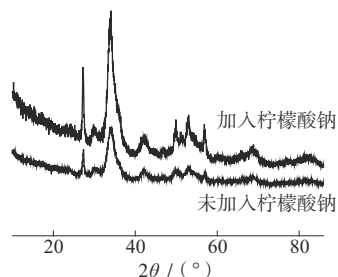


图2 HA溶胶的XRD图谱

在HA溶胶制备过程中未加分散剂时HA衍射峰尖锐,说明结晶度高,晶粒粒度大。由此说明,分散剂的加入可限制HA晶体生长过大,有利于制备较小晶粒尺寸的HA。其中原因可能是,柠檬酸根离子通过静电作用吸附在HA表面,改变了HA的表面电荷。使其因静电排斥作用以单个颗粒的形式趋于彼此远离,从而增加了溶胶的稳定性。

2.3 PLA多孔支架上HA的附着生长观察

(1)多孔复合材料PLA/HA的SEM分析。

图3是将PLA多孔支架浸泡于不同浓度HA溶胶中进行附着生长,所制备的PLA/HA复合支架的SEM照片。由图3可以看出,当HA溶胶浓度是C2, C3, C4时,孔隙明显,孔壁和部分孔隙内充满了HA晶粒,表明HA已成功附着在PLA支架上,支架孔隙贯通性良好。当HA溶胶浓度是C1时,支架表面几乎被HA溶胶覆盖,孔隙被HA溶胶堵住,此时的复合支架已经不能满足生物材料支架的要求。

(2)多孔复合材料PLA/HA的孔隙率分析。

图4是PLA多孔支架浸泡于不同浓度的溶胶中,HA附着生长后制备的PLA/HA复合多孔材料的孔隙率。由图4可以看出,当HA胶体浓度是C1即100 g/L时,孔隙率是47%;HA胶体浓度是C4即25

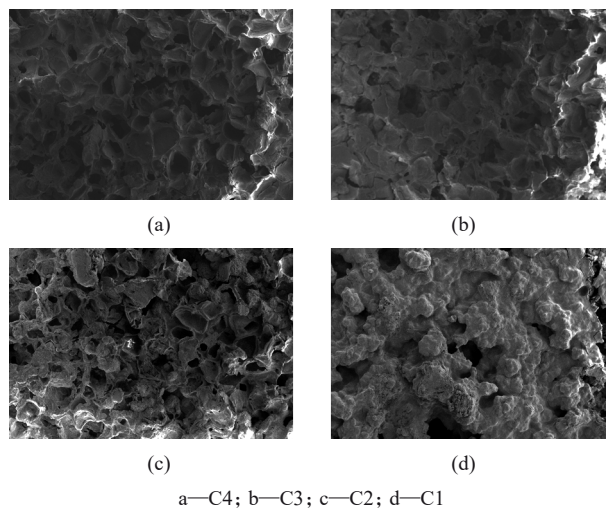


图3 不同HA溶胶浓度制备的PLA/HA复合多孔材料的SEM照片

g/L时,孔隙率是72%。随HA胶体浓度的降低,孔隙率逐渐升高。其原因是胶体浓度过大,浸泡时附着生长在支架上的HA颗粒就会无序增加填充孔洞空间,同时HA占支架的体积分数也会增加,造成孔隙率随之降低。由于材料后期应用需要保证Ca, P粒子的有效沉积,保持适当的孔隙率是多孔材料制备的必备条件,故选择C2,即50 g/L为最佳浓度。

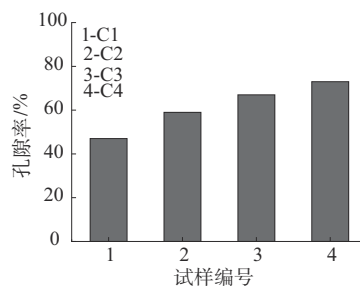


图4 PLA/HA复合多孔材料的孔隙率

(3) HA附着生长后多孔材料的DSC分析。

图5是附着生长法制备的PLA/HA复合材料的DSC曲线。由图5可以看出,PLA支架在不同浓度HA胶体浸泡后,在升温曲线上仍存在三个主要变化区间,与玻璃化转变、冷结晶、晶相转变一一对应,58°C附近是PLA玻璃化转变温度区间,溶胶浓度对附着生长产物的影响不大。在120°C附近出现

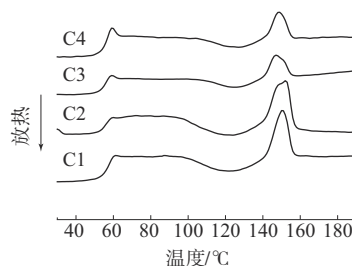


图5 多孔复合材料的DSC曲线

一个宽冷结晶放热峰,产生宽峰的原因可能是由于HA晶体颗粒在大分子链间的充斥和静电作用,限制了PLA分子链的运动,影响了结晶重排的速度。冷结晶峰温度随着HA溶胶浓度的增加变化亦不显著。150℃左右是熔融峰,此时复合材料发生相转变,此处可以明显看出,以C2浓度溶胶制备的多孔支架的熔融峰面积最小,说明此时HA的沉积生长对PLA的原有性质影响较大,间接说明相容性最好^[16]。

(4) HA附着生长后多孔材料的TG分析。

图6是附着生长法制备的PLA/HA复合材料的TG曲线。由图6可以看出,PLA在不同浓度的HA胶体溶液中浸泡后,复合材料的失重分为两个阶段:160~280℃的第一阶失重是HA在PLA支架表面附着生长时夹带少量的柠檬酸以及制备HA胶体时产生的副产物硝酸铵分解导致,硝酸铵在185~200℃时分解成 N_2O 和 H_2O ,在230℃以上时,分解成 N_2 、 O_2 和 H_2O ;柠檬酸在175℃以上分解释放出 H_2O 和 CO_2 ;300℃左右是第二阶失重,主要是PLA分解成 CO_2 和 H_2O 。随着浸泡液中HA胶体浓度的增加,HA占复合材料的质量比逐渐增加,复合材料失重率越来越小。图中TG曲线在约320℃后不再失重,其残留物为HA,据此可计算出在C1、C2、C3和C4浓度的HA溶胶中浸泡所得PLA/HA复合多孔材料中HA的含量分别约为19.8%、13.8%、7.6%和4.4%,实验结果与理论值基本符合。

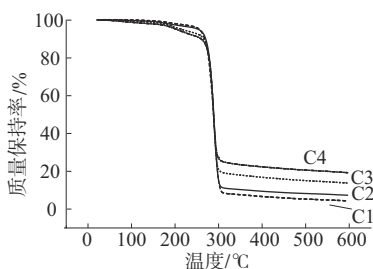


图6 PLA/HA复合材料的TG曲线

3 结论

(1)采用溶剂浇铸/真空挥发/粒子沥滤法制备了孔径是178 μm 的PLA支架,当PLA与致孔剂氯化钠的配比为1:6时,成型后支架的综合性能最优;采用化学沉淀法制备出稳定且分散性较好的HA溶胶,此法制备的纳米HA纯度较高,粒径较小。柠檬酸钠的加入使得溶胶能够长时间稳定存在,有利于晶粒在PLA支架上的附着生长。

(2)采用附着沉积生长法制备了PLA/HA多孔

复合材料。HA溶胶浸润到PLA支架内部之后可以成功附着并生长沉积,使得支架孔隙内部充盈短棒状的HA晶体,且支架孔隙贯通性良好。

(3)DSC分析表明了HA溶胶浓度是50 g/L时,所制备的多孔复合材料中PLA和HA相容性最好,TG分析表明了所制备的PLA/HA多孔复合材料中PLA含量与理论值相符合。

参考文献

- [1] Feldman D. Polyamide nanocomposites[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A, 2017, 54(4):255-262.
- [2] Song L Y, Sun L, Jiang N, et al. Structural control and hemostatic properties of porous microspheres fabricated by hydroxyapatite-graft-poly(D, L-lactide) nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2016, 134:234-241.
- [3] 王博文,郭选政,王亚明. PLA/PCL纳米复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):150-158.
Wang Bowen, Guo Xuanzheng, Wang Yaming. Recent advance on PLA/PCL nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):150-158.
- [4] Chen F M, Liu X H. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53:86-98.
- [5] Hench L, Polak J. Third generation biomedical materials[J]. Science, 2002, 295:1 014-1 017.
- [6] Fan H, Hui J F, Duan Z G, et al. Novel scaffolds fabricated using oleuropein for bone tissue engineering[J]. Biomed Research International, 2014. DOI:10.1155/2014/652432 PMID:24959582.
- [7] Ruszczak Z, Friess W. Collagen as a carrier for on-site delivery of antibacterial drugs[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2003, 55 (12):1 679-1 698.
- [8] Stoppel W L, Ghezzi C E, Mcnamara S L, et al. Clinical applications of naturally derived biopolymer-based scaffolds for regenerative medicine[J]. Annals of Biomedical Engineering, 2015, 43(3): 657-680.
- [9] Wurm M C, Mr-St T, Bergauer B, et al. In-vitro evaluation of polylactic acid (PLA) manufactured by fused deposition modeling[J]. Journal of Biological Engineering, 2017, 11(1):29-36.
- [10] Salerno A, Mar F G, Barrio J S, et al. Macroporous and nanometre scale fibrous PLA and PLA-HA composite scaffolds fabricated by a bio safe strategy[J]. RSC Advances, 2014, 4(16):6 149-6 152.
- [11] 李伦,郑红娟. 医用聚乳酸材料改性方法及研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8):171-175.
Li Lun, Zheng Hongjuan. Modification methods and research progress of medical polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):171-175.
- [12] Zhang H F, Mao X Y, Du Z J, et al. Three dimensional printed macroporous polylactic acid/hydroxyapatite composite scaffolds for promoting bone formation in a critical-size rat calvarial defect model[J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2016, 17

- (1):136-148.
- [13] Song L Y, Sun L, Jiang N, et al. Structural control and hemostatic properties of porous microspheres fabricated by hydroxyapatite-graft-poly(D, L-lactide) nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2016, 134:234-241.
- [14] Rhee S H, Suetsugu Y, Tanaka J. Biomimetic configurational arrays of hydroxyapatite nanocrystals on bio-organics[J]. Biomaterials, 2001, 22:2 843-2 848.
- [15] Zhou Y, Yao H X, Wang J, et al. Greener synthesis of electrospun collagen/hydroxyapatite composite fibers with an excellent micro-structure for bone tissue engineering[J]. International Journal of Nanomedicine, 2015, 10:3 203-3 215.
- [16] 朱诚身,何素芹,申小清,等.聚合物结构分析[M].3版.北京:科学出版社,2022.
- Zhu Chengshen, He Suqin, Shen Xiaoqing, et al. Polymer structural analysis[M]. 3rd. Beijing: Science Press, 2022.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,我刊将优先刊登。

(1)题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过20个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2)摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以200~300字为宜,英文摘要可略详。关键词要求3~8个。

(3)正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4)图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将*.opg, *.dwg, *.eps等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5)参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少15篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过3人时可全部著录,超过3人时,只著录前3位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆<http://www.epa1973.net>,点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过3个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。