

# 硅灰石表面接枝聚合 DL- 乳酸的研究<sup>\*</sup>

徐 梁<sup>\*\*</sup> 盛旭敏 李道喜 黄 虹 李又兵

(重庆理工大学,重庆 400050)

熊成东

(中科院成都有机化学研究所,成都 610041)

**摘要** 研究了一种在硅灰石粒子表面开环聚合嫁接外消旋乳酸的新方法,将外消旋聚乳酸通过化学键直接连接到硅灰石表面。聚乳酸接枝的硅灰石颗粒在乙醇等有机溶剂中分散性更好,可以稳定数天。傅立叶变换红外光谱证实了硅灰石表面成功引入了聚乳酸分子。聚乳酸在硅灰石粒子表面的最大接枝率约为 5.8%。聚乳酸/乳酸接枝改性硅灰石复合材料的拉伸强度和弯曲强度比未接枝的复合材料均有所提高,组分中含有 10% 无机粒子复合材料的拉伸强度为 58.9 MPa,含 15% 无机粒子复合材料的弯曲强度为 96.3 MPa。

**关键词** 聚乳酸 硅灰石 接枝聚合 力学性能

硅灰石是一种新型的生物活性陶瓷,具有良好的生物活性、生物相容性、可降解性,已广泛应用于骨修复和骨组织工程<sup>[1-8]</sup>。然而,由于纯硅灰石生物陶瓷质脆,易碎,力学强度低,并且在体液环境下容易破裂,环境抗性差,所以只适合修复非承重骨。硅灰石陶瓷的这个缺点阻碍了其在临床应用中的进一步发展。因此,需要通过对其进行改性增强,得到一种理想的材料以更好地满足临床对力学性能的要求。

硅灰石生物活性陶瓷与可降解聚合物相复合得到的复合材料,由于具有良好的骨传导、骨诱导性、可生物降解、有一定力学性能的优势得到了大量的关注。在几十年间,作为最有前途的高性能骨修复和骨组织替代材料之一,硅灰石/聚乳酸(PDLLA)复合材料开始被许多国家的生物学和材料学的科学家所关注,对该类复合材料的制备、力学性能、界面结构、生物相容性和生物降解等的研究十分活跃<sup>[5-8]</sup>。研究结果表明,硅灰石/PDLLA 复合材料可以结合生物活性陶瓷的骨传导和 PDLLA 的生物相容性。在与 PDLLA 混合后,生物活性陶瓷颗粒可以增强 PDLLA 的力学强度,降低 PDLLA 的降解速率。然而,作为填充剂,在硅灰石/PDLLA 复合材料中,硅灰石陶瓷颗粒与 PDLLA 基体的粘附性差。当移植到人体内时,填充剂与聚合物基体之间的界面层容易首先被破坏,使硅灰石颗粒脱离有机基体,导致力学性能在短时间内大幅下降。改善硅灰石颗粒与 PDLLA 基体间界面的粘附已成为硅灰石/PDLLA 复合材料制备的关键技术。科研人员尝试了对生物活性陶瓷颗粒表面改性的各种方法,如硅烷偶联剂<sup>[9-11]</sup>、锆盐<sup>[12]</sup>、聚酸<sup>[13-14]</sup>、聚乙

二醇<sup>[15]</sup>、异氰酸酯<sup>[16-18]</sup>和十二烷基酒精<sup>[19]</sup>等。在这些方法中,偶联剂对生物活性陶瓷颗粒的表面亲和力和有所改善,对硅灰石进行表面改性也起到了较好的作用,与 PDLLA 基体间的相容性有所提高<sup>[11]</sup>。笔者采用一种新的方法来对硅灰石粒子表面进行接枝改性。以辛酸亚锡为催化剂,将外消旋乳酸(DL-LA)直接在硅灰石颗粒表面进行开环聚合,将 PDLLA 直接连接到硅灰石表面。表面接枝反应以及 PDLLA-g-硅灰石/PDLLA 复合材料的性能由红外光谱、称量法、透射电镜和拉伸强度测试等方法进行表征。

## 1 材料

DL-LA: 四川迪康科技药业股份有限公司;

外消旋 PDLLA:  $M_n=130$  kDa, 四川迪康科技药业股份有限公司;

硅灰石: L/D: 6~10, 粒径: 2~5  $\mu\text{m}$ , 上海硅酸盐研究所;

辛酸亚锡: 四川迪康科技药业股份有限公司。

## 2 实验方法

### 2.1 在硅灰石粒子表面嫁接 DL-LA

在硅灰石粒子表面进行接枝聚合的过程如下: 首先,在 120℃ 的温度下,将 2 g DL-LA 溶解在 10 mL 的二甲苯中。然后,将 2 g 硅灰石颗粒在 120℃ 的真空炉中干燥 24 h 后加入到装有 20 mL 二甲苯与 0.002~0.02 mL 辛酸亚锡催化剂的烧瓶内,并加热到 90℃ 后,在氮气保护以及持续搅拌的

<sup>\*</sup> 重庆市教委科学技术研究项目(KJ100817); 重庆理工大学青年基金计划项目(2010ZQ29)

<sup>\*\*</sup> 通讯作者

收稿日期: 2011-05-08

条件下加入到 DL-LA 溶液中。使反应在 120℃ 持续 3~48 h。然后冷却至室温。

将反应后的颗粒在 20000 r/min 的速度下离心分离后使用过量的氯仿冲洗 5 次以彻底去除未接枝但吸附在硅灰石粒子表面的 DL-LA 分子。最后分离沉淀并在 50~60℃ 真空干燥 24 h 去除剩余的氯仿溶剂。

## 2.2 表征 PDLLA 接枝的硅灰石颗粒

采用傅立叶红外光谱仪对样品进行红外光谱分析。将采用乳酸嫁接和未接枝的硅灰石粒子与溴化钾粉末混合压片后在 450~4000  $\text{cm}^{-1}$  波段对样品进行红外分析。

采用称量法考察不同反应时间对接枝量的影响。将反应后的无机粒子干燥后称量,其质量为  $W_g$ ,反应前称取的硅灰石粒子的质量为  $W_0$ ,反应后无机粒子表面增加的质量为  $W=W_g-W_0$ 。

用透射电镜考察硅灰石粒子以及 PDLLA-g-硅灰石粒子在乙醇溶剂中的分散情况,无机粒子在乙醇溶剂中以 0.1% 的浓度制成悬浮液备用。

## 2.3 PDLLA/硅灰石以及 PDLLA/PDLLA-g-硅灰石复合物的制备

将硅灰石粉末以及 PDLLA-g-硅灰石粉末置于 25℃ 的真空干燥箱中干燥 24 h 以去除粉末中微量水分;称取一定量的 PDLLA,并量取一定量的丙酮(PDLLA:丙酮=5 g:100 mL),将干燥好的硅灰石粉末及 PDLLA-g-硅灰石粉末放入丙酮溶剂中置于磁力搅拌器上混合搅拌均匀,同时缓慢加入事先称好的 PDLLA 粉末,继续搅拌 3.5 h,搅拌均匀后,缓慢加入乙醇溶剂,将 PDLLA 和无机粒子共沉淀;最后将沉淀物放入真空干燥箱干燥 48 h,去除残余的乙醇和丙酮溶剂。

在本实验中,分别制备了 PDLLA/无机粒子质量比为 95/5、90/10、85/15、80/20、75/25、70/30 的样品数克。

## 2.4 力学性能测试

采用平板硫化机在 10 MPa、190℃ 下制备尺寸为 25 mm×5 mm×2 mm 的哑铃片状复合物样条。这些样条在室温下放置 3 天后备用。

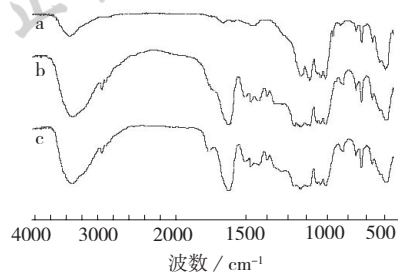
复合物材料的拉伸强度采用电子万能测试机进行测试。测试内容包括哑铃片的拉伸强度和弯曲强度。测试温度为 25℃,加载速度为 2.00 mm/min,弯曲强度的测试跨度为 20 mm。每种样品的每个性能测试 5 个平行试样。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外分析

DL-LA 单体在辛酸亚锡催化剂的条件下通过开环聚合在硅灰石表面聚合,如果反应后生成的 PDLLA 成功接枝到硅灰石表面,硅灰石表面肯定会出现新的化学键,笔者采用红外光谱测试考察接枝是否成功。

图 1 是硅灰石以及 PDLLA/PDLLA-g-硅灰石粒子的 FTIR 图。由图 1 可以看出,在 b、c 两曲线上出现了 2985、2935  $\text{cm}^{-1}$  这两个归属于饱和 C-H 的特征峰,1733  $\text{cm}^{-1}$  这个归属于 C=O 的特征峰以及 1590、1472、1429、1375  $\text{cm}^{-1}$  归属于 PDLLA 的特征峰,这些新的吸收峰说明在硅灰石表面成功引入了 PDLLA。对比 b、c 两曲线,可以看出,经过 36 h 反应后的 c 曲线中新出现的吸收峰没有明显的增大,这说明 PDLLA 在硅灰石表面的接枝量和反应时间没有明显的关系。这可能是由于随着反应时间的延长,出现酯交换反应,已经形成的 PDLLA 的分解抵消了新的 PDLLA 在硅灰石表面的接枝<sup>[20]</sup>。



a—硅灰石粒子; b—反应 18 h 后; c—反应 36 h 后

图 1 硅灰石及 PDLLA/PDLLA-g-硅灰石粒子的 FTIR 图

### 3.2 在硅灰石表面接枝 DL-LA

PDLLA 通过 DL-LA 单体开环聚合接枝在硅灰石粒子表面。为了使催化剂辛酸亚锡对硅灰石颗粒表面产生作用,笔者将硅灰石粉末真空干燥,加热完全去除剩余的水,因为水可能会导致形成自由的 PDLLA 而不能接枝在硅灰石表面。通过催化剂用量对接枝率影响的研究,发现约 0.5% 的物质的量之比会起到较好的催化效果。

图 2 是硅灰石表面接枝的 PDLLA 的量与硅灰石粒子的质量比随着反应时间的变化曲线。从图 2 可以看出,在 6~48 h 的不同反应时间下,硅灰石粒子表面接枝的 PDLLA 的数量相近,在反应进行 18 h 时达到最大值(约 5.8%)。而进一步延长反应时间,接枝的 PDLLA 的数量反而下降。其主要原因可能是由于随着反应时间的延长,出现酯交换反

应,已经形成的 PDLLA 的分解会抵消新的 PDLLA 在硅灰石表面的接枝所致。

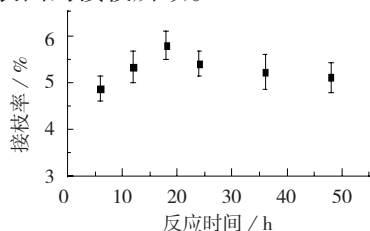


图2 接枝量随反应时间的变化曲线

### 3.3 PDLLA 接枝的硅灰石粒子的分散情况

表面接枝的硅灰石粉末极易被有机溶剂均匀分散,并可以在较长的时间内稳定存在,而未经接枝的硅灰石微粒较难分散,悬浮液会迅速沉淀。

图3是硅灰石及 PDLLA-g-硅灰石粒子在乙醇溶剂中的 TEM 图片。从图3可以看出,经表面接枝的无机粒子更容易分散在溶剂中形成较为均一的悬浮液,未接枝的硅灰石颗粒则较易成团块,在制备复合材料的时候难以分散,会产生较多的缺陷。

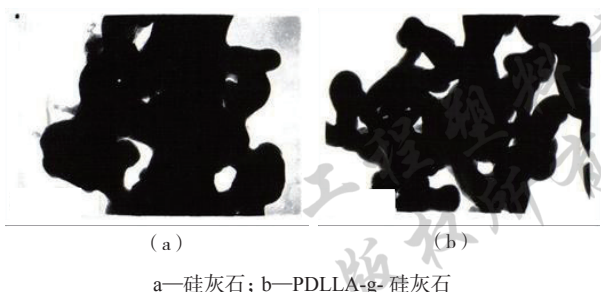


图3 硅灰石及 PDLLA-g-硅灰石粒子在乙醇溶剂中的 TEM 图

### 3.4 PDLLA / 硅灰石及 PDLLA / PDLLA-g-硅灰石复合材料的力学性能

PDLLA / 硅灰石及 PDLLA / PDLLA-g-硅灰石复合材料的力学性能用拉伸强度和弯曲强度进行评价。图4为不同硅灰石含量下 PDLLA / 硅灰石及 PDLLA / PDLLA-g-硅灰石复合材料的拉伸强度。

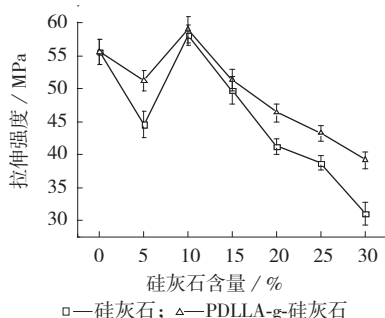


图4 PDLLA / 硅灰石及 PDLLA / PDLLA-g-硅灰石复合材料的拉伸强度

从图4可以看出,加入 PDLLA-g-硅灰石复合

材料的拉伸强度与 PDLLA / 硅灰石复合材料具有相似的变化趋势,且均略有提高,当无机粒子含量达到 10% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值 58.9 MPa。

图5示出不同硅灰石含量下 PDLLA / 硅灰石及 PDLLA / PDLLA-g-硅灰石复合材料的弯曲强度。从图5可以看出,加入 PDLLA-g-硅灰石的复合材料的拉伸强度与 PDLLA / 硅灰石复合材料的变化趋势相似,且均有提高,当无机粒子含量达到 15% 时,复合材料的弯曲强度达到最大值(96.3 MPa)。其弯曲强度的提高随无机粒子含量的增多而有所下降。

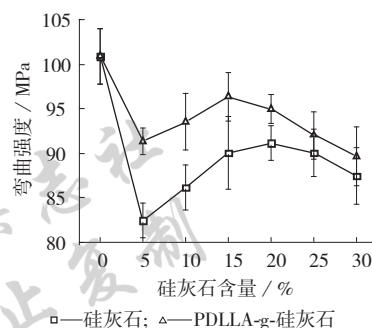


图5 PDLLA / 硅灰石及 PDLLA / PDLLA-g-硅灰石复合材料的弯曲强度

当硅灰石粒子表面采用 PDLLA 聚合改性后, PDLLA / PDLLA-g-硅灰石复合材料的力学强度均有一定的提高,这主要是由于无机粒子可以引发银纹,消耗大量的断裂能,并阻止它们进一步发展为裂纹。乳酸接枝连接到硅灰石的表面后,与聚合物基体相混合,接枝链可与 PDLLA 基体结构的分子链相互纠缠与渗透。

据研究<sup>[21]</sup>,复合材料的破坏大概有几个步骤,首先是应力集中,在填料颗粒的界面位置出现空腔化,随后空腔增长形成孔洞,最后孔洞聚合造成复合材料的破坏。由于 PDLLA 接枝的硅灰石填料与 PDLLA 之间具有较强的连接,在拉伸应力的作用下,PDLLA 链首先取向和伸长,而不是最初的在填料 / 基体界面应力集中形成空洞。同时,由于无机粒子分散更均匀,团聚现象减少,内部结构更为紧密,减少了内部孔洞,避免了受到应力时,团聚的无机粒子及其周围的孔洞作为应力集中点而引起材料的断裂破坏,使材料展现出更好的强度和韧性。

## 4 结论

PDLLA 在硅灰石粒子表面与硅灰石发生了接枝反应,并被红外光谱和称量法的结果所证明。

PDLLA 接枝率取决于催化剂用量、反应时间。最高接枝率约 5.8%。

PDLLA-g- 硅灰石颗粒比没有接枝的硅灰石可以更均匀地分散到乙醇溶剂中。当通过溶解共沉淀过程与 PDLLA 基体相混合时,可以更均匀地分散在 PDLLA 基体中,并显示出良好的粘附性。PDLLA-g- 硅灰石 / PDLLA 复合材料比单纯硅灰石 / PDLLA 复合材料具有更好的力学性能。

#### 参 考 文 献

- [1] Li H Y, Chang J. Fabrication and characterization of bioactive wollastonite / PHBV composite scaffolds [J]. *Biomaterials*, 2004, 25 : 5473-5480.
- [2] Li H Y, Chang J. In vitro degradation of porous degradable and bioactive PHBV / wollastonite composite scaffolds [J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, 87 : 301-307.
- [3] Li H Y, Chang J. Preparation, characterization and in vitro release of gentamicin from PHBV / wollastonite composite microspheres [J]. *J Controlled Release*, 2005, 107 : 463-473.
- [4] Zhang F M, Chang J, Lin K L, et al. Preparation, mechanical properties and in vitro degradability of wollastonite / tricalcium phosphate macroporous Scaffolds from nanocomposite Powders [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 2008, 19 : 167-173.
- [5] Li H Y, Chang J. Preparation and characterization of bioactive and biodegradable wollastonite / Poly (D, L-lactic acid) composite scaffolds [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 2004, 15 : 1089-1095.
- [6] Ye L Z, Chang J, Ning C Q et al. Fabrication of poly (DL-lactic acid) / wollastonite composite films with surface modified  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> particles [J]. *J Biomater Appl*, 2008, 22 : 465-480.
- [7] Xu Liang, Sun Rui, Zhang Lifang, et al. studies on poly (d,l-lactic acid) / wollastonite composites as a biomaterial [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2008, 17 (6) : 407-418.
- [8] Xu Liang, Xiong Zuochun, Yang Dejuan, et al. preparation and in vitro degradation of novel bioactive polylactide / wollastonite scaffolds [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114 : 3396-3406.
- [9] Borum L, Wilson J O C. Surface modification of hydroxyapatite [J]. *Part II Silica Biomaterials*, 2003, 24 : 3681-3688.
- [10] Dupraz AMP, de Wijn JR, v. d. Meer S, et al. Characterization of silane-treated hydroxyapatite powders for use as filler in biodegradable composites [J]. *J Biomed Mater Res*, 1996, 30 : 231-238.
- [11] 徐梁,熊成东. 硅烷偶联剂对聚乳酸 / 硅灰石复合材料力学性能的影响 [J]. *中国材料科学与设备*, 2009 (3) : 32-35.
- [12] Misra D N. Adsorption of zirconyl salts and their acids on hydroxyapatite : use of the salts as coupling agents to dental polymer composite [J]. *J Dent Res*, 1985, 12 : 1405-1408.
- [13] Liu Q, de Wijn J R, Bakker D, et al. Surface modification of hydroxyapatite to introduce interfacial bonding with polyactive 70 / 30 in a biodegradable composite [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 1996, 7 : 551-557.
- [14] Liu Q, de Wijn J R, van Toledo M, et al. Polyacids as bonding agents in hydroxyapatite / polyester-ether (poly-active70 / 30) composites [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 1998, 9 : 23-30.
- [15] Wang X, Li Y, Wei J, et al. Development of biomimetic nano-hydroxyapatite / poly (hexamethylene adipamide) composites [J]. *Biomaterials*, 2002, 23 : 4787-4791.
- [16] Liu Q, de Wijn Joost R, van Blitterswijk CA. Composite biomaterials with chemical bonding between hydroxyapatite filler particles and PEG / PBT copolymer matrix [J]. *J Biomed Mater Res*, 1998, 40 : 490-497.
- [17] Liu Q, de Wijn JR, van Blitterswijk C A. Covalent bonding of PMMA, PBMA, and poly (HEMA) to hydroxyapatite particles [J]. *J Biomed Mater Res*, 1998, 40 : 257-263.
- [18] Dong G C, Sun J S, Yao C H, et al. A study on grafting and characterization of HMDI-modified calcium hydrogenphosphate [J]. *Biomaterials*, 2001, 22 : 3179-3189.
- [19] Borum-Nicholas L, Wilson J. O C. Surface modification of hydroxyapatite. Part I. Dodecyl alcohol [J]. *Biomaterials*, 2003, 24 : 3671-3679.
- [20] Yaylaoglu M B, Yildiz C, Korkusuz F, et al. A novel osteochondral implant [J]. *Biomaterials*, 1999, 20 : 1513-1520.
- [21] Wang M, Bonfield W. Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composite : structure and properties [J]. *Biomaterials*, 2001, 22 : 1311-1320.

### STUDIES ON GRAFTING POLYMERIZATION OF DL-LACTIDE ON THE SURFACE OF WOLLASTONITE PARTICLES

Xu Liang, Sheng Xumin, Li Daoxi, Huang Hong, Li Youbing  
(Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

Xiong Chengdong

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

**ABSTRACT** A novel method of grafting ring-opening polymerization of DL-lactide (DLA) onto the surface of wollastonite particles was developed. PDLLA was directly connected onto the wollastonite surface through a chemical linkage. The PDLLA-g-wollastonite particles could be stably dispersed in organic solvent such as ethanol for several days. Fourier transformation infrared (FTIR) spectra confirmed the existence of PDLLA on the surface of PDLLA-g-wollastonite. The maximum graft degree of PDLLA on the wollastonite particles determined by the weight method was about 5.8%. The mechanical properties of the PDLLA / PDLLA-g-wollastonite composites had improved some. The tensile strength of the composite containing 10 wt% of PDLLA-g-wollastonite was 58.9 Mpa, and the bending strength of the composite containing 15 wt% of PDLLA-g-wollastonite was 96.3 MPa.

**KEYWORDS** poly (DL-lactide), wollastonite, graft polymerization, mechanical properties