

文章编号: 1001-4888(2007)03&04-0385-05

碳纤维增强羟基磷灰石/聚乳酸 复合生物材料的制备和力学性能^{*}

沈 烈, 乔 飞, 张稚燕

(浙江大学 高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要: 为了提高羟基磷灰石粒子和碳纤维与聚乳酸之间的粘接力和相互作用力, 对羟基磷灰石和碳纤维分别进行表面改性。羟基磷灰石采用表面接枝聚乳酸的方法, 结果在红外谱图中 1740cm^{-1} 处出现了羧基的吸收峰, 经热失重分析接枝率达到 5%。碳纤维则用硝酸进行氧化处理后表面变粗糙, 有效地提高了与聚乳酸基体的界面结合力。采用溶液共混—热压方法制备了碳纤维增强羟基磷灰石/聚乳酸三元复合生物材料, 研究了其剪切强度随羟基磷灰石含量和体外降解时间的变化关系。复合材料的剪切强度随 HA 含量的增加存在一个峰值, 最大剪切强度为 340MPa 。在 37°C PBS 模拟体液中体外降解 16 周后, 剪切强度维持在 190MPa 左右, 有很好的强度保持性, 观察复合材料的微观结构发现, 聚乳酸降解后碳纤维和基体之间的界面出现空隙。

关键词: 聚乳酸; 碳纤维; 羟基磷灰石; 剪切强度; 体外降解

中图分类号: TB332

文献标识码: A

0 引言

传统的骨缺损修复是采用自体移植或者同种异体移植, 但是可用的组织稀少, 于是人们把注意力转移到人造材料上来, 起初作为骨折固定材料的是一些金属材料, 如不锈钢、钛合金, 或者是陶瓷材料。与骨组织相比, 这些材料不仅具有很高的强度也有很高的硬度, 而机械强度上的较大差异导致了骨修复手术的失败。因为在骨愈合的过程中, 这些刚性植入材料承担了大部分的应力, 对周围的组织造成应力屏蔽, 从而导致骨质疏松症^[1]。虽然这些材料的生物相容性较好, 但是不能够在体内降解, 需要经过二次手术取出, 给病人带来了额外的痛苦。

羟基磷灰石(HA)是骨主要的无机成分^[2], 具有良好的生物活性和骨传导性。聚乳酸(PLA)由于其可降解性, 广泛应用于骨折修复材料、手术缝合线等^[3,4]。但是单纯的聚乳酸机械强度较低, 不能满足大块承重骨的修复, 限制了其应用^[5]。

近些年来, 无机/聚合物复合材料逐渐引起了人们的兴趣, 希望把无机材料的刚性、强度和骨传导性与聚合物材料的韧性和生物降解性结合起来。聚乳酸/羟基磷灰石复合材料就是其中研究比较多的一种^[6~10]。HA 和 PLA 复合, 提高了材料的韧性, 而且可以缓冲聚乳酸降解产生的酸性; 同时, HA 的骨传导性也为骨细胞提供了很好的粘附环境, 有望成为一种理想的骨支架材料^[5]。但是 HA/PLA 复合材料的机械强度还不能够满足大块骨固定强度的要求。碳纤维(CF)具有优良的生物相容性, 而且具有

^{*} 收稿日期: 2007-01-28

基金项目: 浙江省科技计划重点科研工业项目(No. 2005C21049)

通讯作者: 沈烈(1961—), 男, 博士, 副教授。主要从事高分子复合材料研究。E-mail: shenlie@zju.edu.cn

很高的强度^[11],因此成为首选的纤维增强材料。CF 增强 HA/PLA 复合材料既可提高复合材料的力学性能,又可保持 HA/PLA 复合材料的优点,有望成为既具有生物活性、又具有可吸收性和降解性的高强度骨折内固定材料。

1 材料和方法

1.1 材 料

PLA($M_n=1.72E5$, $M_w=2.14E5$, $\rho=1.25\text{g/cm}^3$, 浙江海正生物材料股份有限公司); 丙交酯($T_m=99.2^\circ\text{C}$, 上海同济大学); HA(BR, 国药集团化学试剂有限公司); CF(T300, $\Phi=7\sim8\mu\text{m}$, $\rho=1.78\text{g/cm}^3$, 日本东丽公司); 辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 国药集团化学试剂有限公司); 二甲苯(AR, 杭州化学试剂有限公司); 乙酸乙酯(AR, 浙江杭州双林化工试剂厂); 三氯甲烷(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 硝酸(65~68%, AR, 浙江中星化工试剂有限公司)。

1.2 实 验

1.2.1 羟基磷灰石表面修饰

将重结晶后的高纯丙交酯与羟基磷灰石混合,以二甲苯为溶剂,辛酸亚锡为催化剂,将体系用液氮冷冻抽真空,之后在氮气保护, 120°C 油浴下反应 18h。产物用氯仿溶剂洗涤 5 次,离心分离后真空干燥 24h。

1.2.2 碳纤维表面处理

将碳纤维在浓硝酸中 70°C 下回流 5h,再用大量去离子水洗涤,所得产物干燥 24h。

1.2.3 CF/HA/PLA 三元复合材料制备

按照 HA/PLA 重量比分别为 10/90, 15/85, 20/80, 25/75 和 30/70,以少量三氯甲烷为溶剂混合成粘稠液体,再将碳纤维按 20% 体积分数用上述混合液浇膜形成预浸渍带;模压时,为了使样条压实,减少气泡,首先在室温下冷压 10 分钟,然后在 170°C , 8GPa 下热压成型。

1.2.4 CF/HA/PLA 复合材料体外降解

选取 HA/PLA 质量比为 15/85,碳纤维体积分数 20% 的三元复合材料样条($\Phi=3\text{mm}$)35 根,浸入 PBS 溶液(调节初始 pH 值为 7.40)中,每根样条 10ml PBS 溶液,放置于 37°C 的恒温箱中,每周更换一次 PBS 溶液,三个月内,隔几周随机取 5 根样条,采用 SANS-CMT4204 型万能电子试验机测定剪切强度。

1.3 表 征

热重分析(TGA):采用美国 TA 公司的 SDTQ600 热分析仪,将表面接枝前后的 HA 粒子分别进行升温测试,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。温度区间为 $50\sim700^\circ\text{C}$ 。

红外测试(IR):用 Bruker Vector 22 进行测试,将表面修饰前后的 HA 粒子分别压片测试。

扫描电镜(SEM):用美国 FEI 公司的 SIRION 场发射扫描电子显微镜观察复合材料断面的形貌。

万能电子试验机:采用 SANS-CMT4204 进行力学性能测试。所有数据均为 5 次实验的平均值。

2 结果与讨论

2.1 HA 表面接枝

图 1 为表面接枝 PLA 前后的 HA 粒子红外谱图。在 3430cm^{-1} 处出现 OH^{-1} 的伸缩振动峰,相应的变形振动出现在 610cm^{-1} 处; 1034cm^{-1} 处的强谱带是 HA 分子中 PO_4^{3-} 的伸缩振动。经过表面修饰的 HA,在 1740cm^{-1} 处产生新的吸收峰,属于 PLA 中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的弯曲振动,与文献所述一致^[10,12]。图 2 为 HA 进行表面修饰前后的热失重图。可以看出修饰前的 HA 粒子失重率为 7%,可能是热分解过程中原料中含有的水分和杂质的挥发;经过表面接枝的 HA 粒子,失重率为 12%,可以推断 HA 粒子的表面接枝率约为 5%。经过表面接枝改性,能够提高 HA 与基体的粘接力 and 相互作用力,起到填充和增强的作用^[10]。

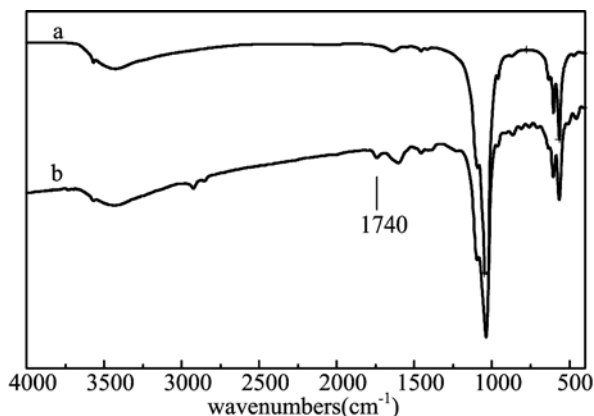


图 1 HA 表面接枝 PLA 前(a)、后(b)红外谱图

Fig. 1 IR-spectra of HA particles before (a) and after (b) grafted with PLA

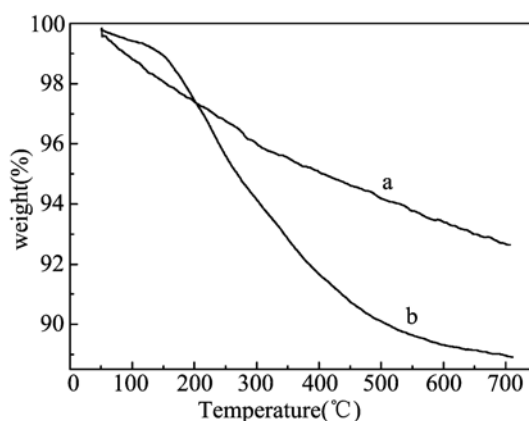


图 2 HA 表面接枝 PLA 前(a)、后(b)热失重图

Fig. 2 TGA graphs of HA particles before (a) and after (b) grafted with PLA

2.2 碳纤维表面处理

CF 处理前后在复合材料中的形貌如图 3 所示。由图(a)可以看出, 未经过硝酸氧化处理的纤维包覆在聚合物基体中, 表面光滑, 与基体界面连接不紧密, 在外力作用下容易被拔出。图(b)可以观察到经过硝酸氧化的碳纤维与基体之间的界面作用力增强, 在外力作用下被拔出的碳纤维表面有少量 PLA 黏附。说明对碳纤维进行表面处理增加了碳纤维表面的粗糙度, 有效提高了纤维与复合材料基体的界面结合力^[13]。

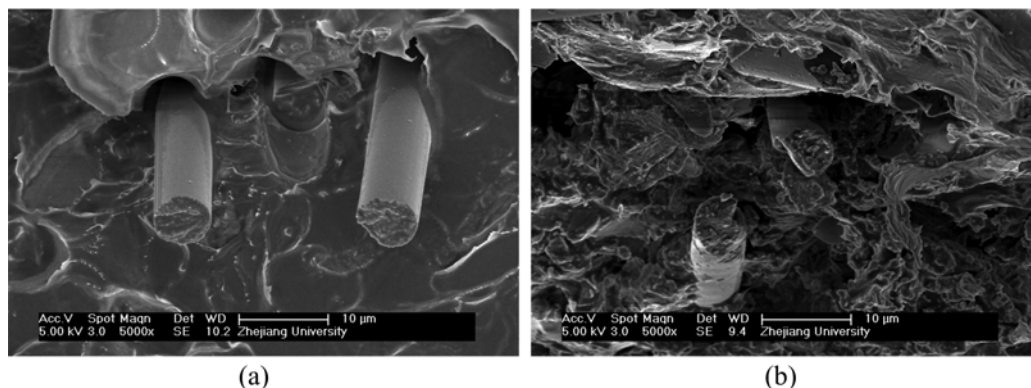


图 3 CF 氧化处理前(a)、后(b)在复合材料中的形貌

Fig. 3 SEM images of CF before (a) and after (b) oxidated by HNO_3 in the composite

2.3 CF/HA/PLA 复合材料剪切强度

由图 4 可见, 复合材料剪切强度随着 HA 含量的增加呈上升的趋势, 当 HA 的含量达到 20% 的时候达到最大值, 随后剪切强度又随 HA 含量的增加而降低。与文献报道的相同 HA 含量的 HA/PLA 复合材料相比^[8], CF/HA/PLA 复合材料的剪切强度提高了 4~5 倍。在 CF/HA/PLA 复合材料中, CF 是增强材料, HA 为无机刚性粒子, 可以提高复合材料的硬度, 但是同时 HA 又减弱了纤维和基体间的界面结合, 增加了复合材料的缺陷, 当达到一定含量时, HA 粒子的分散性降低, 引起应力集中, 使得复合材料的剪切强度下降。

CF/HA/PLA 复合材料是一种体内植入材料, 因此它在体内强度随时间的变化相当重要, 本文采用体外模拟降解的方法对其降解性能进行考察。由图 5 可知, 浸泡一周, 材料吸水饱和后, 剪切强度下降了约 100MPa, 随着降解时间的延长, 复合材料的剪切强度并没有发生明显的变化, 始终保持在 190MPa 左右。图 6 为复合材料在模拟体液中浸泡 1 周和 16 周后断面的微观形貌, 可以看到, 复合材料浸泡 1 周后, 基体 PLA 没有发生降解, 但是由于模拟体液侵入到 CF 和 PLA 基体之间的界面处, 导致复合材料的剪切强度会有所下降。浸泡 16 周后, 由于少量基体 PLA 的降解, 观察到 CF/PLA 界

面处出现空隙,见图 6(b)。但是由于起增强作用的碳纤维不发生变化,随着浸泡时间的增加,复合材料强度没有发生明显的变化。

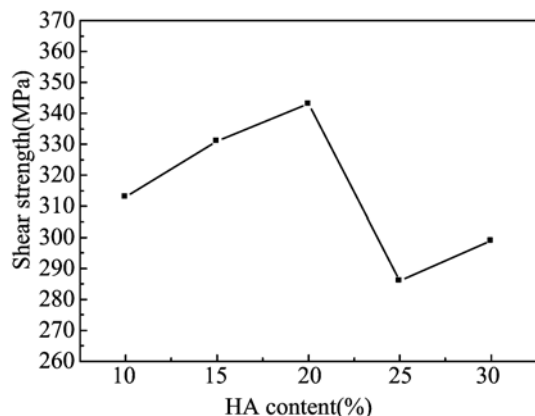


图 4 CF/HA/PLA 复合材料剪切强度随 HA 含量的变化关系

Fig. 4 The dependence of shear strength and HA content in CF/HA/PLA composites

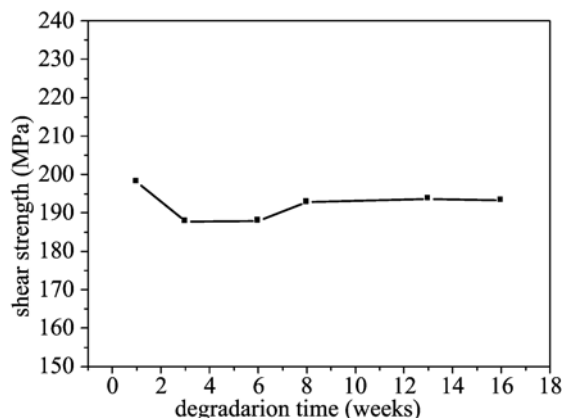
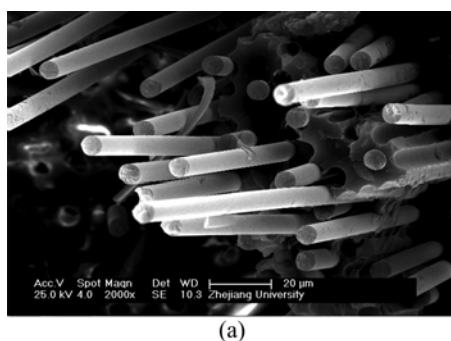


图 5 CF/HA/PLA 复合材料在 37°C PBS 模拟体液中剪切强度随浸泡时间的变化

Fig. 5 Changes in shear strength during the degradation in PBS at 37°C of the CF/HA/PLA composites



(a)



(b)

图 6 CF/HA/PLA 复合材料降解 1 周(a)和降解 16 周(b)断面扫描电镜照片

Fig. 6 SEM images of fracture faces of the CF/HA/PLA composites degraded in PBS for 1 week (a) and 16 weeks (b)

3 结论

通过溶液共混-热压法制备了碳纤维增强羟基磷灰石/聚乳酸三元复合生物材料。羟基磷灰石进行表面接枝 PLA,增加了 HA 和基体之间的粘接力和相互作用力。碳纤维经过浓硝酸氧化,表面粗糙度增加,提高了纤维与聚合物基体的界面结合力,得到的复合材料具有优异的力学性能,其剪切强度达到了 340MPa,在 PBS 模拟体液中浸泡约三个月后,剪切强度维持在 190MPa 左右,该复合材料具有较好的机械强度保持性,但纤维和基体之间界面出现缝隙。

参考文献:

- [1] 刘芳,贾德民. 聚乳酸及其复合材料在骨组织工程方面的研究进展[J]. 生物工程学报, 2001,18(3):448~450 (Liu Fang, Jia Demin. Research Development of Polylactide and Its Composites in Bone-tissue Engineering. Journal of Biomedical Engineering, 2001,18 (3):448~450(in Chinese))
- [2] Rho J-Y, Kuhn-Spearing L, Zioupos P. Mechanical properties and the hierarchical structure of bone [J]. Med Eng Phys, 1998, 20:92~102.
- [3] 白雁斌,黄晓琴,雷自强. 聚乳酸类医用生物降解材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2006,3:46~51 (BAI Yan-bin, HUANG Xiao-qin, LEI Zi-qiang. Advances in the Research of Medical Biodegradable Polylactide Materials. Polymer Bulletin, 2006,3:46~51(in Chinese))
- [4] Kulkarni R K, Moore E G, Hegyelli A F, et al. Biodegradable poly(lactic acid) polymers [J]. Biomed Mater Res, 1971, 5(3): 169~181.

- [5] Kasuga T, Maeda H, Kato K, et al. Preparation of poly(lactic acid) composites containing calcium carbonate [J]. *Biomaterials*, 2003, 24: 3247~3253.
- [6] Zhang R, Ma P X. Poly(alpha-hydroxyl acids)/hydroxyapatite porous composites for bone-tissue engineering I. Preparation and morphology [J]. *J Biomed Mater Res*, 1999, 44: 446~455.
- [7] 廖凯荣, 赵剑豪, 罗丙红, 卢泽俭. 聚乳酸/羟基磷灰石复合材料的研究 III. 聚(D,L-乳酸)/羟基磷灰石复合材料的体外降解行为 [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2001, 40(1): 44~47 (Liao Kairong, Zhao Jianhao, Luo Binghong, Lu Zejian. Studies of polylactide/hydroxyapatite composites III in vitro degradation behavior of poly(D, L-lactide)/hydroxyapatite composites. *Acta scientiarum naturalium universitatis sunyatseni*, 2001, 40(1): 44~47 (in Chinese))
- [8] 郭晓东, 郑启新, 杜靖远. 可吸收羟基磷灰石/聚 DL-乳酸骨折内固定材料机械强度和生物降解性研究 [J]. *中国生物医学工程学报*, 2001, 20(1): 23~26 (Guo Xiaodong, Zheng Qixin, Du Jingyuan. Studies on mechanical strength and biodegradability of absorbable hydroxyapatite/poly(D, L-lactide) composites as material for internal fracture fixation: in vitro and in vivo studies. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*, 2001, 20(1): 23~26 (in Chinese))
- [9] Zhao J, Liao W, Wang Y. Preparation and degradation characteristic study of bone repair composite of DL-poly(lactic acid)/hydroxyapatite/decalcifying bone matrix [J]. *Chin J Traumatol*, 2002, 5(6): 369~373.
- [10] Hong Z K, Zhang P B, He C L, et al. Nano-composite of poly(L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite: Mechanical properties and biocompatibility [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 6296~6304.
- [11] 万怡灶, 王玉林, 韩可瑜, 等. 碳纤维增强聚合物复合材料骨折内固定板的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(1): 35~38 (Wan Yizao, Wang Yulin, Han Keyu, et al. Development of carbon fiber reinforced polymer composite bone plate for fracture fixation *Polymer. Materials Science and Engineering*, 2001, 17(1): 35~38 (in Chinese))
- [12] Zhongkui Hong, Xueyu Qiu, Jingru Sun, et al. Grafting polymerization of L-lactide on the surface of hydroxyapatite nano-crystals [J]. *Polymer*, 2004, 45: 6699~6706.
- [13] 万怡灶, 王玉林, 李来凤, 等. 界面状态对 C/PLA 复合材料降解特性的影响 [J]. *材料研究学报*, 2002, 16(3): 268~272 (Wan Yizao, Wang Yulin, Li Laifeng, et al. Influence of interfacial condition on in vitro degradation behavior of C/PLA composites. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(3): 268~272 (in Chinese))

Preparation and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Hydroxyapatite/Poly(lactide) Biocomposites

SHEN Lie, QIAO Fei, ZHANG Zhi-yan

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to improve the interaction and adhesion between hydroxyapatite (HA) particles, carbon fiber (CF) and polylactide (PLA), the HA nano-particles were surface grafted by PLA and characterized by IR spectra and thermal gravimetric analysis (TGA). The IR spectra showed a peak at 1740^{-1} indicating the absorption of carbonyl, and the grafting ratio was determined by TGA analysis to be about 5%. After oxidation treatment by nitric acid, the surface of the carbon fibers became rougher, which increased the adhesion between the polylactide and the carbon fibers. Carbon fiber reinforced HA/PLA composite was then prepared by solvent blending-thermal press method. The shear strength changes of the composites versus the HA content and in vitro degradation were further investigated. As the HA content increased, the shear strength also increased with a peak strength observed at 340 MPa. After in vitro degradation in the phosphate buffer solution (PBS) at 37°C , the shear strength leveled off around 190 MPa and showed a good maintenance of mechanical properties. Gaps between the PLA matrix and carbon fibers were observed from the microstructure of the composites after degradation.

Keywords: polylactide; carbon fiber; hydroxyapatite; shear strength; in vitro degradation